Tome 53 N° 11-12 Novembre-Décembre 1956

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1956-1957

Président	M. R. Lucas
Vice-Président	M. G. Champetier
Secrétaire Général......	M. G. Emschwiller
Trésorier...............	M. M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	M. A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. Calvet, P. Grabar, B. Imelik, A. Landucci, J.J. Trillat

MM. J. Bénard, J. Guéron, P. Piganiol, J. Salvinien, P. Souchay

Mlle Y. Cauchois

MM. J. Givaudon, J. Guastalla, R. Latarjet, G. Valensi

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, P. Job, R. Audubert, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1957 DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La septième réunion annuelle de la *Société de Chimie Physique* sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

DIFFUSION DANS LES LIQUIDES ET DANS LES GELS

(Réactions et Structures)

Elle aura lieu dans le cadre du XVI[e] Congrès International de Chimie pure et appliquée qui se tiendra à Paris du **18 au 24 juillet 1957.**

Pour tous renseignements :

s'adresser au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris (5[e])

N° 91. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LES QUINONES

I. — Étude par spectroscopie infra-rouge d'un groupe de *p*-benzoquinones et de 1-4 naphtoquinones substituées dans la région de 1 600 cm^{-1}

par Mlle Marie-Louise JOSIEN et Jean DESCHAMPS

[*Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 31.5.1956).

SOMMAIRE

L'influence des substitutions sur les vibrations de valence des carbonyles est examinée pour un groupe de *p*-quinones. Cette étude conduit à discuter les possibilités de dédoublement de fréquences $\nu C = O$ en fonction de la symétrie des molécules solées. Les résultats, complétés par l'examen à des états physiques différents, de la *p*-benzoquinone et de la 1-4 naphtoquinone, amènent à reconsidérer le problème de l'attribution des deux bandes observées, dans la région des carbonyles, pour les solutions de ces deux composés, et à discuter les interactions avec le solvant.

Un certain nombre de travaux de spectroscopie infrarouge sur les quinones, substituées ou non, ont été publiés ces dernières années ([1 à 10]); il nous a paru intéressant de préciser et de compléter les résultats obtenus. Quelques *p*-quinones polycycliques ont fait l'objet d'un précédent mémoire ([5]), où nous avions souligné la différence entre les quinones vraies, dont le noyau quinonique se trouve au bout de la chaîne des noyaux, et les quinones méso, du type 9-10 anthraquinone. Le présent travail concerne l'examen et l'interprétation des bandes d'absorption situées dans la région comprise entre 1 550 et 1 700 cm^{-1}, pour une série de quinones vraies substituées : dix-huit *p*-benzoquinones et douze 1,4-naphtoquinones.

I. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les spectrogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 12 C, simple passage (*) muni d'un prisme de fluorure de calcium. La largeur spectrale de la fente utilisée était environ de 5 cm^{-1}. La précision pour des bandes fines peut atteindre ± 1 cm^{-1}, mais n'excède pas habituellement ± 2 cm^{-1}. Les bandes de la vapeur d'eau situées à 1 700 cm^{-1} et à 1 617 cm^{-1} ont été utilisées comme références internes.

Les échantillons étudiés proviennent d'origines diverses. Certains d'entre eux ont été préparés au laboratoire. L'ensemble des valeurs des fréquences observées est donné dans le tableau I. Quelqse exemples des formes des bandes, suivant l'emplacement et la nature des substituants, sont rassemblés dans la figure 1.

1° *Spectres de solides.* — Ils ont été enregistrés sur des échantillons de poudres en suspension dans l'huile de paraffine. Les bandes sont le plus souvent très larges, de forme arrondie, et la précision ne dépasse pas $\pm$ 5 cm^{-1}. Pour ces raisons, l'emploi d'un prisme de fluorure de calcium n'apporte aucun gain par rapport au chlorure de sodium.

Les résultats concernant les 2,5-dihydroxy-et 2,5-dibromo-*p*-benzoquinones sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature ([7]). Par contre, les valeurs relatives aux 2,5-diméthoxy, 2,6-diméthoxy, et 2-bromo-*p*-benzoquinones présentent des écarts par rapport à celles précédemment publiées ([7,11]).

Nous n'avons pas examiné à l'état solide tous les échantillons; la comparaison des quelques résultats obtenus, et de ceux concernant les solutions (qui sont exposés plus bas), montre qu'aucune relation simple ne peut être dégagée. Ceci confirme la remarque déjà faite ([2]), « une étude un peu précise de l'influence de la structure moléculaire sur la vibration $\nu_{C=O}$ ne peut être faite qu'en solution suffisamment étendue dans un solvant inerte où les forces intermoléculaires deviennent négligeables ».

(*) Cet appareil appartient à l'Institut du Pin de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Nous remercions M. le Doyen Brus qui l'a mis à notre disposition pour cette étude.

2° *Spectres de solutions.* — Nous avons employé des concentrations diverses, dépendant essentiellement de la solubilité des corps étudiés, mais nous avons cherché à maintenir à peu près constant le nombre de molécules sur le trajet du faisceau incident, en faisant varier l'épaisseur des cellules en raison inverse des concentrations.

Les premières mesures ont été effectuées à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone, solvant non polaire déjà utilisé dans l'étude précédente des *p*-quinones polycycliques ([5]). Cependant son opacité dans la région avoisinant 1 600 cm^{-1} et la faible solubilité des produits étudiés ont conduit à utiliser systématiquement le chloroforme, meilleur solvant pour les quinones, et qui, bien que polaire, ne donne cependant lieu qu'à de faibles variations de fréquences par rapport aux solutions dans le tétrachlorure (tableau I).

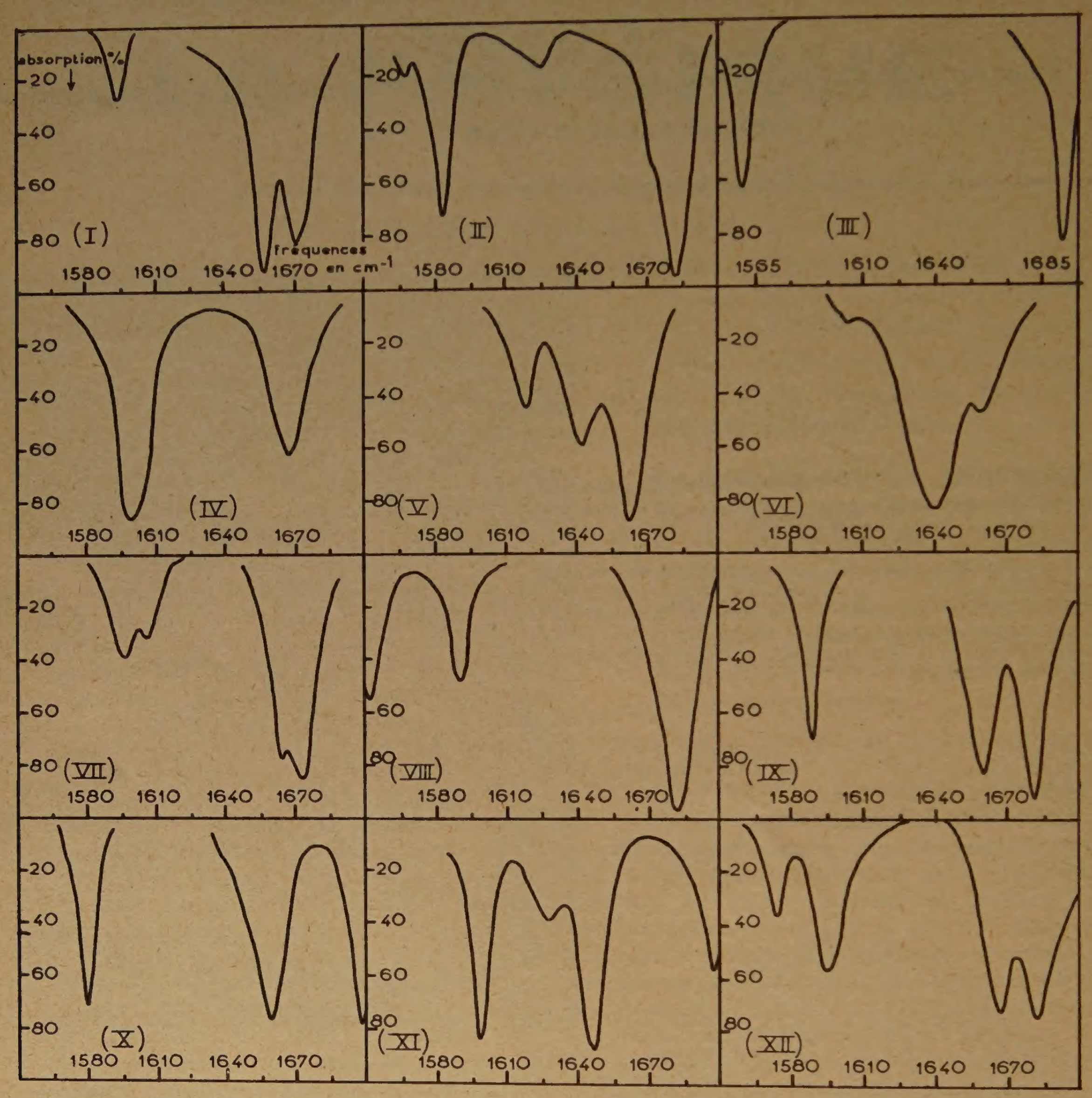


Fig. 1. — Spectres de quelques-unes des quinones étudiées entre 1 560 et 1 700 cm^{-1} I. *p*-benzoquinone. — II. 2,5-dichloro-*p*-benzoquinone. — III. 2,3,5,6, tétrachloro-*p*- benzoquinone. — IV. 2,5-diméthoxy-*p*-benzoquinone. — V. 2,5-diméthyl-*p*-benzoquinone. — VI. 2,3,5,6-tétraméthyl*p*-benzoquinone. — VII. 1,4 naphtoquinone. — VIII. 2,3-dibromo-1,4-naphtoquinone. — IX. 2-chloro-*p*-benzoquinone. — X. 2,6-dichloro-*p*-benzoquinone. — XI. 2,6-diméthoxy-*p*-benzoquinone. — XII. 2-bromo-1,4-naphtoquinone.

TABLEAU I

Quinones	Source	État physique	Région A 1 550-1 620 cm^{-1}		Région B 1 620-1 700 cm^{-1}		
—	—	—	—		—		
p-BENZOQUINONES non substituée ..	1	gaz					1 680
		sol. cyclohexane	1 593			1 656	1 674
		sol. CCl_4	1 593			1 657	1 669
		sol. $CHCl_3$	1 593			1 657	1 669
		sol. benzène	1 592			1 656	1 669
		solide	1 593				1 650
2-chloro-	2	sol. CCl_4				1 661	1 683
		sol. $CHCl_3$	1 589			1 660	1 681
2-3-dichloro-	2	sol. $CHCl_3$	1 560				1 684
2-5-dichloro-	2	sol. cyclohexane					1 683
		sol. CCl_4			*1 624*		1 683
		sol. $CHCl_3$	1 583		*1 624*		1 682
		sol. benzène					1 682
		solide	1 586		*1 630*		1 670
2-6-dichloro-	3	sol. cyclohexane				1 700	1 660
		sol. CCl_4			*1 618*	1 659	1 699
		sol. $CHCl_3$	1 580		*1 618*	1 659	1 698
		sol. benzène				1 652	1 699
		solide				1 650	1 699
2-3-5-6-tétrachloro-	2	sol. CCl_4					1 695
		sol. $CHCl_3$	1 560				1 693
2-bromo-	2	sol. CCl_4				1 668	1 678
		sol. $CHCl_3$	1 581			1 668	1 677
		solide	1 580			1 642	1 662
2-5-dibromo-	2	sol. CCl_4					1 676
		sol. $CHCl_3$	1 585				1 675
		solide	1 585				1 658
2-méthyl	4	sol. $CHCl_3$	1 602				1 660
2-5-diméthyl	3	sol. $CHCl_3$	1 619		*1 642*		1 662
2-3-5-6-tétraméthyl	5	sol. CCl_4				1 642	1 658
		sol. $CHCl_3$			*1 634*	1 641	1 659
2-5-diméthoxy	(3 et 5)	sol. $CHCl_3$	1 598				1 667
		solide	1 593				1 660
2-6-dimethoxy	3	sol. CCl_4				1 646	1 702
		sol. $CHCl_3$		1 598	*1 625*	1 646	1 697
		solide		1 598		1 645	1 698
2-5-dihydroxy-	3	sol. $CHCl_3$		1 603		1 646	1 666
		solide		1 603		1 615	
2-5-diméthoxy- 3-chloro		sol. CCl_4			*1 633*	1 657	1 683
		sol. $CHCl_3$	1 590	1 609	*1 633*	1 657	1 681
2-5-diméthoxy- 3-6-dichloro-	3	sol. CCl_4					1 675
		sol. $CHCl_3$		1 581			1 674
2-5-diméthoxy- 3-bromo	3	sol. CCl_4			*1 633*	1 660	1 662
2-5-diméthoxy 3-6-dibromo-	3	sol. CCl_4					1 673
		sol. $CHCl_3$		1 575	*1 622*		1 677
2-6-diméthoxy ε-bromo-	3	sol. $CHCl_3$		1 580	*1 636*	1 651	1 690
2-5-dihydroxy- 3-bromo-	3	sol. $CHCl_3$		1 603	*1 638*	1 668	1 684

TABLEAU I *(suite)*.

Quinones	Source	État physique	Région A 1 550-1 620 cm⁻¹			Région B 1 620-1 700 cm⁻¹	
—	—	—	—			—	
1-4 NAPHTOQUINONES non substituée ..	6	gaz					1 684
		sol. cyclohexane		1 600	1 607	1 664	1 678
		sol. CCl_4		1 599	1 606	1 664	1 674
		sol. $CHCl_3$		1 597	1 606	1 663	1 673
		sol. benzène		1 598	1 606	1 662	1 674
		solide		1 586	1 603		1 659
2-chloro-	2	sol. $CHCl_3$	1 579	1 595	1 602	1 668	1 683
2-3-dichloro-	4	sol. $CHCl_3$	1 560	1 593			1 685
2-bromo-............................	2	sol. $CHCl_3$	1 574	1 595		1 668	1 682
2-3-dibromo-	2	sol. $CHCl_3$	1 553	1 590			1 682
2-méthyl	7	sol. $CHCl_3$		1 597	1 626	1 663	1 672
2-méthoxy	7	sol. $CHCl_3$	1 581	1 596	1 612	1 653	1 685
2-hydroxy-	7	sol. $CHCl_3$		1 593		1 659	1 673
2-3-dihydroxy-	7	sol. $CHCl_3$		1 595			1 652
2-phényl	7	sol. $CHCl_3$	1 574		1 598	1 657	1 668
2-amino-	7	sol. $CHCl_3$	1 578	1 596		1 622	1 683
2-méthyl-	7	sol. CCl_4		1 600		1 667	1 681
3-bromo- 2-éthoxy- 3-bromo-	7	sol. CCl		1 594		1 676	1 684

Origine des produits : (1) Prolabo, (2) préparés au laboratoire, (3) don de M. B. Lindberg de Stockolm, (4) B. D. H. Angleterre (5) don de M. P. Souchay, de la Sorbonne, (6) Pris-Labo, (7) échantillons précédemment utilisés par Mlle Josien et Fuson.

Le gain de résolution dû à l'emploi du prisme de fluorure de calcium permet d'obtenir des séparations non observées précédemment dans le cas des 1,4-naphtoquinones substituées, les quelques différences constatées par rapport aux valeurs antérieures ayant vraisemblablement la même cause ([3]).

Dans la zone de fréquences considérée, on peut distinguer deux régions, marquées A et B dans le tableau I. Dans la première, comprise entre 1 560 et 1 620 cm^{-1} tous les composés ont une bande, et quelquefois plusieurs, dont l'intensité est nettement accrue par la présence des substituants. Dans la région B (de 1 620 à 1 700 cm^{-1}), les divers corps étudiés présentent une ou deux bandes très intenses.

3° *Spectres de gaz.* — Les bandes $\nu_{C=O}$ de la *p*-benzoquinone et de la 1,4-naphtoquinone à l'état gazeux (*) ont une structure comparable à celle de la vapeur d'acétone ([12,19]). Les valeurs portées dans le tableau I concernent le maximum de la branche centrale.

(*) Cet examen a été possible grâce à une cellule chauffante, conçue et montée par M. J. Lascombe, assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux. En maintenant la température au-dessus du point de sublimation des quinones étudiées, aucun dépôt de solide sur les faces n'a été constaté.

II. — INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Il nous a paru commode d'étudier le cas des dérivés substitués, avant d'examiner celui des quinones non substituées.

a) Quinones substituées.

Toutes les valeurs précédemment publiées concernant les vibrations $\nu_{C=O}$ des quinones se situent dans une zone approximativement comprise entre 1 630 et 1 680 cm^{-1}. On peut donc présumer que les bandes intenses observées dans la région B sont dues aux vibrations de valence des carbonyles. Seules, les 2,5-diméthyl- et 2,3,5,6-tétraméthyl-*p*-benzoquinones présentent une difficulté d'attribution.

1° *Etude de la région* B 1 620 *à* 1 700 cm^{-1}. *Influence des substituants, sur la vibration de valence des carbonyles.*

a) *Symétrie de la molécule et nombre de bandes* $\nu_{C=O}$.

Des ruptures de symétrie ont déjà été invoquées pour justifier les dédoublements, tant sur des anthraquinones [6], que sur des naphtoquinones [3], ou des *p*-benzoquinones [7] substituées. Il a donc paru nécessaire d'examiner les modifications apportées à la symétrie D_{2h} de la *p*-benzoquinone, et C_{2v} de la 1,4-naphtoquinone par l'introduction de substituants. Dans la mesure où ces molécules supposées planes peuvent être considérées comme isolées et où des influences extérieures (forces intermoléculaires, complexes,...) ne sont pas susceptibles de modifier leur symétrie propre, le nombre de bandes actives en infrarouge pourra ainsi être prévu.

Les différentes quinones étudiées peuvent être classées en deux familles, suivant qu'il existe ou non une symétrie entre les deux groupements carbonyles (tableau II).

Première famille. — Théoriquement seule la vibration antisymétrique d'ensemble des deux C = O est active en infrarouge; on ne doit attendre qu'une seule bande $\nu_{C=O}$.

Expérimentalement tous les dérivés substitués faisant partie de cette famille ne présentent, en solution, qu'une bande intense dans la région B (tableau I, figure 1).

Il s'y ajoute parfois quelques bandes d'absorptions nettement plus faibles, dues probablement à des harmoniques ou des combinaisons; seule l'interprétation des spectres des méthyl-substitués devient de ce fait plus délicate. Les quinones non substituées, qui appartiennent aussi à cette famille présentent deux bandes intenses à l'état dissous, et posent ainsi un problème particulier que nous étudierons plus loin.

Deuxième famille. — Par suite de la rupture de la symétrie entre les deux groupements carbonyle, rien ne s'oppose théoriquement à une séparation des vibrations $\nu_{C=O}$ [3, 6, 7].

Cette prévision trouve sa confirmation expérimentale dans le fait que tous les composés appartenant à cette dernière famille présentent, dans la région B, deux bandes intenses, généralement très nettement résolues, quelquefois assez éloignées l'une de l'autre. Seule, la 2-méthyl *p*-benzoquinone ne possède qu'une bande non résolue, mais large.

TABLEAU II

Classement des quinones substituées d'après la symétrie C = O

	Éléments de symétrie des deux C = 0	Groupe de symétrie de la molécule	Composés
1re *famille :*	axe *ox*, axe *oz* centre *o*	D_{2h}	*p*-benzoquinone et ses dérivés tétrasubstitués identiquement.
C = 0 symétriques	centre *o*	D_{2h}	*p*-benzoquinones 2-5 disubstituées identiquement, ou tétrasubstituées avec 2-5 identiques, et 3-6 identiques.
		C_{2v} avec axe binaire à la ligne des C = 0	1-4 naphtoquinone et ses dérivés 2-3 disubstitués identiquement. *p*-benzoquinones 2-3-disubstituées identiquement.
2e *famille :* C = 0 non symétriques	aucun	C_{2v} avec axe binaire confondu avec la ligne des C = 0	*p*-benzoquinones 2-6 disubstituées identiquement.
	aucun	C_{1h}	*p*-benzoquinones et 1-4 naphtoquinones monosubstituées, *p*-benzoquinones trisubstituées, *p*-benzoquinones et 1-4 naphtoquinones polysubstituées à substituants différents.

b) *Influence de la nature du substituant.*

D'une manière assez générale, les halogènes conduisent à des bandes fines, alors que les substituants électropositifs, surtout les groupements méthoxy, donnent lieu à des bandes plus larges et arrondies.

Pour étudier la variation des fréquences $\nu_{C=O}$ nous reprendrons la distinction en deux familles de symétrie.

Première famille. — L'influence des substituants sur la position de la bande unique est nettement caractérisée, et on retrouve, en accord avec les travaux précédents ([3,6,7]), la distinction habituelle entre substituants électronégatifs et substituants électropositifs.

Les premiers représentés par les halogènes, provoquent un déplacement des bandes vers les hautes fréquences, allant jusqu'à 24 cm^{-1} pour le chloranile en solution chloroformique. Inversement, les substituants électropositifs (CH_3, OH, OCH_3...) abaissent les fréquences.

Pour la 2,5-dihydroxy *p*-benzoquinone, l'écart important entre les fréquences à l'état dissous (1 642 cm^{-1}) et à l'état solide (1 615 cm^{-1}) relève vraisemblablement de l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires à l'état solide.

Deuxième famille. — L'examen de l'influence des substituants sur la position des bandes est rendu plus délicat par les dédoublements observés; on obtient des fréquences généralement situées de part et d'autre de la valeur attribuée au dérivé non substitué, attribution qui sera discutée plus loin. Cependant la moyenne arithmétique des deux fréquences varie dans le même sens que la fréquence unique $\nu_{C=O}$ de la première famille.

Les modifications de fréquences des quinones substituées semblent liées principalement aux perturbations de l'état électronique des groupements carbonyle, la variation de la conjugaison des liaisons C = O entraînant une modification de la constante de force. Une telle explication a déjà été invoquée ([3,6,7]); les diagrammes obtenus par la méthode des orbitales moléculaires permettent d'ailleurs d'interpréter la position des bandes dédoublées, encadrant la fréquence du dérivé non substitué ([13]).

c) *Relation avec les potentiels d'oxyde-réduction.*

Josien et Fuson ([1 à 4]) ont montré qu'il existe des relations pratiquement linéaires entre les valeurs des fréquences $\nu_{C=O}$ observées et les potentiels d'oxydo-réduction des quinones.

Nous avons établi un graphique (fig. 2) donnant, en fonction des potentiels d'oxydo-réduction tirés de la littérature, les fréquences observées, en utilisant en cas de dédoublement, la moyenne des deux valeurs. Les points figuratifs environnent deux droites sensiblement parallèles dont la pente est voisine de 1 cm^{-1} par centivolt, en accord avec les résultats précédents ([3]). Seuls les points représen-

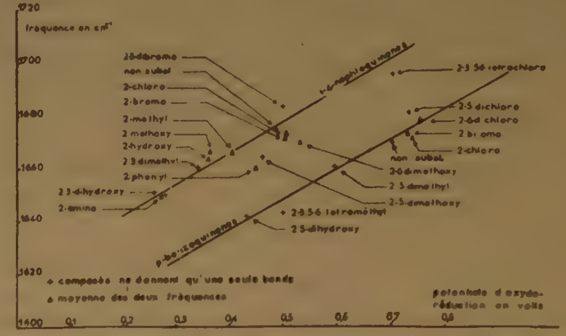


Fig. 2. — Fréquences $\nu_{C=O}$ et potentiels d'oxydoréduction des quinones.

tant les 2,5 et 2,6-diméthoxy *p*-benzoquinones et la tétrachloro *p*-benzoquinone s'écartent de la droite correspondant aux *p*-benzoquinones.

2° *Etude de la région* A (1 560 *à* 1 620 cm^{-1}). *Intervention des vibrations de squelette.*

Tous les composés, substitués ou non, présentent au moins une bande assez intense dans cette région. Nous examinerons successivement le cas des *p*-benzoquinones et des 1,4-naphtoquinones, en y incluant les dérivés non substitués, qui ne pose pas ici de problème particulier.

P-benzoquinones. — Dans le dérivé non substitué, Randall et coll. ([14]) ont attribué aux vibrations des doubles liaisons conjuguées avec les C = O la bande observée à 1 593 cm^{-1} à l'état solide. Il nous paraît légitime d'étendre cette attribution à toutes les *p*-benzoquinones pour les bandes situées aux environs de 1 600 cm^{-1}, région où l'on attend la fréquence $\nu_{C=C}$, lorsque la double liaison est conjuguée avec un C = O ([15]). Nous remarquerons toutefois que

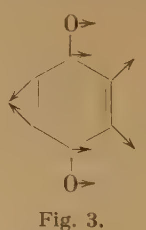


Fig. 3.

cette vibration intéresse le squelette, et peut sans doute être rapprochée de la vibration ([14]) du benzène ([16]) (fig. 3); une telle vibration est susceptible

d'être active dans toutes les *p*-benzoquinones étudiées, mais d'autres vibrations de squelette [analogues au doublet 8 ab du benzène par exemple] peuvent le devenir également dans les quinones de moindre symétrie.

Effectivement des bandes supplémentaires apparaissent quelquefois dans cette région, mais nous n'avons pas fait l'étude systématique.

1,4-*naphtoquinones*. — Ces quinones présentent très souvent deux bandes d'intensité très voisines. L'attribution est rendue délicate par la présence du noyau benzénique adjacent, susceptible de donner lui aussi des bandes aux environs de 1 600 cm^{-1} [17].

Notons pour terminer l'étude de cette région, que les halogènes provoquent un déplacement vers les basses fréquences, alors que les substituants électropositifs entraînent des élévations de fréquence [18].

b) Quinones non substituées.

p-benzoquinone et 1,4-naphtoquinone.

Seules les deux quinones non substituées présentent dans la région des carbonyles deux bandes intenses en solution, bien que leurs symétries, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, ne permettent d'en prévoir qu'une.

Nous avions précédemment proposé [5] d'attribuer la bande de fréquence inférieure aux vibrations des doubles liaisons dans le squelette. Mais, ainsi qu'on vient de la voir, les symétries des molécules suffisent à justifier le nombre de bandes observées dans la région des $\nu_{C=O}$ et les bandes de squelette se situent à des fréquences un peu inférieures. L'existence des deux bandes des quinones non substituées pose donc un problème qui conduit à l'examen d'échantillons pris à des états physiques différents.

1° *Etat solide*. — L'examen des bandes très larges, à structure mal définie, n'apporte rien quant au problème particulier considéré.

2° *Etat gazeux*. — Les bandes ont l'aspect d'un contour PQR et sont analogues à celle de la vapeur d'acétone [19]. Le calcul des enveloppes des bandes de rotation-vibration indique que les branches P et R doivent être distantes de 24 cm^{-1} pour l'acétone, 14,9 cm^{-1} pour la *p*-benzoquinone, et 8,6 cm^{-1} pour la 1,4-naphtoquinone [19]. La figure 4 montre que les écarts expérimentaux (25, 14 et 11 cm^{-1}) sont très voisins des valeurs calculées. On est donc en présence, dans les trois cas, d'une bande unique $\nu_{C=O}$.

3° *Etat dissous*. — Il est bien connu que, dans le passage de l'état gazeux à l'état dissous, la structure caractéristique de l'enveloppe des bandes de rotation-vibration disparaît pour faire place à des bandes simples, plus étroites, très proches de la forme des

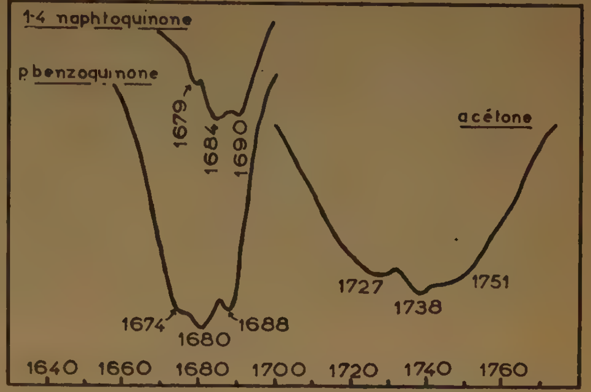


Fig. 4. — Bandes $\nu_{C=O}$ des *p*-benzoquinone 1,4-naphtoquinone et acétone en phase vapeur.

courbes de LORENTZ ou des courbes d'erreur. « Il n'y a pas de théorie précise du phénomène », écrit BAYLISS [12], « mais il est certainement dû à la perte par le soluté de la libre rotation et à son remplacement par une libration thermique à l'intérieur de la « cage » du solvant. »

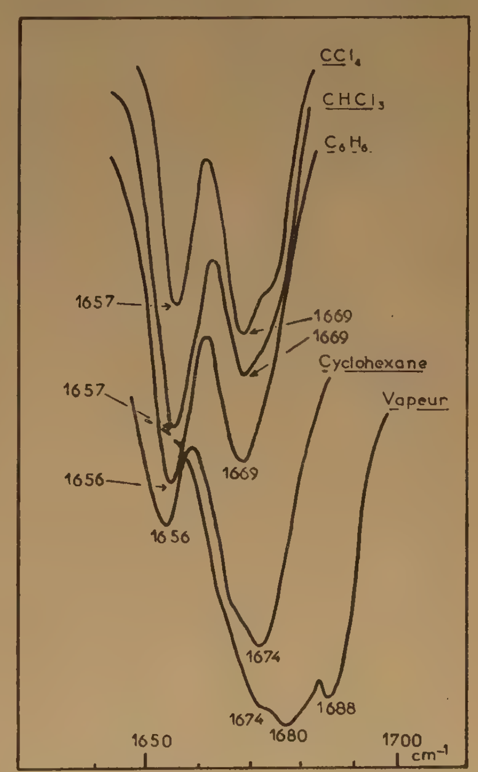


Fig. 5. — Étude de l'influence du solvant sur la vibration $\nu_{C=O}$ de la *p*-benzoquinone.

Pour la *p*-benzoquinone (fig. 5) et la 1,4-naphtoquinone, le passage de l'état gazeux à l'état dissous

s'accompagne de l'apparition d'une seconde bande, et pose un problème particulier. Cette remarque conduit à une étude plus détaillée de l'influence du solvant. Nous avons choisi pour cela deux solvants non polaires, le cyclohexane (liaison à faible polarité) et le tétrachlorure de carbone (liaison à forte polarité), un solvant polaire, le chloroforme, et un solvant connu pour donner des complexes avec la *p*-benzoquinone, le benzène [20]. En outre une série de solutions de *p*-benzoquinone dans le tétrachlorure de carbone, de concentrations allant de 1/10 à 1/10 000 mol/lit, a été examiné dans des cellules d'épaisseur variant respectivement de 0,05 mm à 5 cm.

a) *Influence de la concentration.*

Les différentes courbes d'absorption obtenues en faisant varier les concentrations, tout en maintenant constant le nombre de molécules sur le trajet du faisceau incident, sont pratiquement superposables. Aux concentrations envisagées il n'y a donc pas d'intéraction entre molécules de soluté.

b) *Influence de la nature du solvant.*

α) *Forme des bandes.*

L'influence de la nature du solvant se manifeste essentiellement par un effet sur les élongations maxima relatives des deux bandes, le cyclohexane seul donnant lieu à une très grande différence d'intensités (fig. 5). Un effet analogue, moins facile à analyser à cause du recouvrement partiel des deux bandes, est observé avec la 1,4-naphtoquinone.

Les dédoublements à l'état dissous semblent particuliers aux quinones non substituées; en effet, avec les mêmes solvants, la 2,5-dichloro *p*-benzoquinone, dont les deux C = O sont également symétriques, ne présente pas un tel dédoublement.

β) *Position des bandes.*

Il est commode de comparer les fréquences obtenues en solution avec les fréquences à l'état gazeux [12, 21].

La bande de fréquence supérieure correspond à un abaissement de 6 cm^{-1} dans le cyclohexane, et de 10 cm^{-1} dans les trois autres solvants, tant pour la *p*-benzoquinone que pour la 1,4-naphtoquinone. Il faut sans doute rapprocher ces résultats des effets de solvant étudiés sur le vibrateur C = O des cétones [12, 21] les abaissements obtenus sont cependant plus faibles, et les trois derniers solvants conduisent à des valeurs pratiquement identiques.

Les abaissements à la bande de fréquence inférieure sont d'une vingtaine de cm^{-1} pour les deux quinones. Les quatre solvants utilisés ont sensiblement la même influence sur la position de cette bande, et leur effet propre se limite aux variations d'intensités.

γ) *Intensités des bandes.*

Peu d'études d'influence des solvants sur les intensités des bandes d'absorption infrarouge ont été publiées. Récemment, Bayliss et coll. [12] ont examiné cette question, dans le cas des vibrateurs C = O des cétones et CH du chloroforme. Ils indiquent qu'aucune relation simple n'existe entre les intensités calculées par la méthode de Ramsay [22] et les constantes diélectriques ou les indices de réfraction des solvants; seuls une corrélation assez vague entre les variations de fréquences et les intensités a pu être mise en évidence.

Pour analyser l'effet du solvant sur les intensités des bandes des quinones, nous avons employé la méthode approchée suivante :

Ramsay [22] a défini l'intensité apparente d'une bande infrarouge d'une solution comme étant l'aire $B = \frac{1}{c.l}\int \text{Log}\,(T_o/T)_\nu d\nu$, expression dans laquelle T_o et T sont respectivement les élongations, à la fréquence ν, observée pour le solvant pur et pour la solution, *c* la concentration et *l* l'épaisseur de la cellule. Dans les conditions où nous avons opéré, solutions de concentrations identiques et cellule unique, le produit *c.l* est constant, et l'on peut atteindre le rapport des intensités apparentes en comparant les aires $B' = \int \log\,(T_o/T)_\nu\, d\nu$.

Les courbes donnant log T_o/T en fonction des fréquences ont été tracées à la même échelle et les surfaces comparées par pesée. Pour chaque soluté, l'aire totale des bandes obtenues dans le cyclohexane a été prise comme unité de référence. Ces mesures ont été effectuées sur la *p*-benzoquinone et sur ses dérivés 2,5 et 2,6-dichlorés, choisis pour représenter les deux familles de symétrie définies plus haut. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Il ne semble pas, compte tenu des approximations faites [utilisation des intensités apparentes, absence de correction d'ailes [22]], que les petites variations du rapport $B'/B'_{cyclohexane}$, aient une signification; l'intensité semble indépendante du solvant.

Il est cependant significatif de constater, en passant d'un solvant à l'autre dans l'ordre : cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme, une diminution de l'intensité de la bande de fréquence supérieure, et une augmentation pour l'autre bande (fig. 5). Un tel effet de « balancement » des intensités n'apparaît pas sur les deux bandes de la 2,6-dichloro *p*-benzoquinone.

c) *Discussion.*

Il est difficile, sur les bases de ces premiers résultats, de donner une interprétation d'ensemble du phénomène.

On peut remarquer cependant que les vibrateurs C = O semblent responsables des deux bandes des quinones non substituées, les vibrations du squelette possédant des fréquences inférieures. La possibilité d'existence, dans cette région, d'harmoniques ou de combinaisons n'est pas exclue *a priori*; il semble cependant peu probable qu'elles soient susceptibles de donner lieu à des bandes aussi intenses. Une résonance de FERMI les justifierait peut-être, mais elle expliquerait difficilement le balancement progressif des intensités. Enfin, l'absence d'effet de solvant sur l'intensité totale, tant pour la bande unique de la 2,5-dichloro *p*-benzoquinone que pour les deux bandes de la *p*-benzoquinone et de son dérivé 2,6-dichloroé, suggère l'attribution de l'ensemble de ces bandes aux vibrations des carbonyles.

Les deux bandes de la 2,6-dichloro *p*-benzoquinone s'expliquent par la rupture de la symétrie entre les deux carbonyles, alors que les symétries D_{2h} de la *p*-benzoquinone et C_{2v} de la 1,4-naphtoquinone interdisent un tel dédoublement. On pourrait donc envisager que l'état dissous s'accompagne d'une rupture de la symétrie de ces deux molécules; on n'aurait alors qu'une seule bande à l'état gazeux, et deux bandes en solution. Des mesures de polarisation électrique (23, 24, 25) ont montré que la *p*-benzoquinone et certains de ses dérivés substitués symétriques ne possèdent pas de moment dipolaire permanent : la différence entre la polarisation totale et la polarisation électronique est sensiblement la même à l'état gazeux et à l'état dissous, et a été expliquée par les auteurs cités comme étant due à une polarisation atomique exceptionnellement élevée. Les molécules sont donc symétriques, à l'état dissous comme à l'état gazeux, ce qui élimine l'hypothèse d'une dissymétrie crée par le solvant. L'existence de deux formes en solution, alors qu'une seule forme existerait à l'état gazeux, paraît peu vraisemblable.

TABLEAU III

Influence du solvant sur les intensités

Quinones	Solvant	$B'/B'_{cyclohexane}$ pour la somme des deux bandes	$B'/B'_{cyclohexane}$ pour chaque bande	
—	—	—	—	
p-benzoquinone	cyclohexane	1	recouvrement partiel	
	CCl_4	0,99		
	$CHCl_3$	1,05		
	C_6H_6	0,84		
2-5-dichloro *p*-benzoquinone (*)	cyclohexane	1		
	CCl_4	2,18		
	$CHCl_3$	2,39		
	C_6H_6	1,90		
			1re bande	2e bande
2-6-dichloro *p*-benzoquinone	cyclohexane	1	0,52	0,48
	CCl_4	1,13	0,65	0,46
	$CHCl_3$	1,25	0,75	0,50
	C_6H_6	1,08	0,56	0,52

(*) Le concentration employée pour toutes ces mesures (1/100 mol. lit.) correspond à la limite de solubilité de la 2-5-dichloroquinone dans le cyclohexane.

Une dernière hypothèse est celle d'une interaction entre molécules de solvant et molécules de soluté; le benzène est connu pour donner de semblables interactions avec la *p*-benzoquinone (20), mais les études de polarisation électrique citées plus haut font ressortir que la différence entre polarisation totale et polarisation électronique des quinones étudiées n'est pas due à un effet de solvant. Les « complexes » envisagés devraient donc être des associations moléculaires ne faisant pas apparaître de polarité. L'existence de tels complexes pourrait être de concevoir dans le cadre de la théorie générale de MULLIKEN (26). Cette dernière expliquerait le comportement du tétrachlorure de carbone, qui paraît à première vue surprenant, MULLIKEN le classe en effet, tout comme le benzène et chloroforme dans la catégorie des donneurs, les quinones étant des accepteurs. Seul, le cyclohexane paraît exempt de possibilités d'interactions; dans ce solvant la bande de fréquence inférieure est très faible.

Cette interprétation justifiée *a posteriori* le choix des fréquences 1 669 et 1 674 cm^{-1} pour caractériser la *p*-benzoquinone et la 1,4-naphtoquinone en solution; les fréquences 1 656 et 1 664 cm^{-1} correspondraient aux molécules complexées. L'étude de l'influence de la température sur l'existence des deux bandes des solutions des deux quinones non substituées et l'exa-

men d'un plus grand nombre de solvants serait cependant nécessaire pour confirmer définitivement une telle hypothèse.

Nous remercions vivement M. B. Lindberg de Kungl. Tekniska, Högskolan de Stockolm, qui nous a obligeamment envoyé une série de *p*-benzoquinones substituées, et M. P. Souchay, Professeur à la Sorbonne, pour les échantillons dont il nous a fait don.

Nous sommes également reconnaissants envers M. Paty, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, de sa participation active à la préparation de certaines halogènoquinones étudiées ici.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. L. Josien et N. Fuson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 478.
(2) M. L. Josien et N. Fuson. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **10**, 382 (contient une bibliographie détaillée).
(3) M. L. Josien, M. Fuson, M. Lebas et T. M. Gregory. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 331.
(4) N. Fuson, M. L. Josien et E. M. Shelton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2526.
(5) M. L. Josien et J. Deschamps. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 213.
(6) M. St Flett. — *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1441.
(7) P. Souchay, J. Tatibouet et P. Barchewitz. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 533.
(8) H. Brockmann et B. Franck. — *Naturwiss.*, 1955, **42**, 55.
(9) D. Hadzi et N. Sheppard. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 911.
(10) W. Otting et G. Steiger. — *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 828.
(11) G. B. Marini-Bettolo et L. Paoloni. — *Gazz. Chem. It.* 1954, **84**, 327.
(12) N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little. — *Austral. J. Chem.*, 1955, **8**, 26.
(13) J. Deschamps. — Thèse Bordeaux 1956.
(14) H. M. Randall, Fowler, N. Fuson et R. Dangl. — *Infrared determinations of organic structures* D. van Nostrand et C° New-york U. S. A. 1949.
(15) L. J. Bellamy. — *The Infra-red spectra of complex molécules* Methuen and C° London 1954. p. 31 et 36.
(16) Wilson. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 706.
(17) Bellamy. — *Loc. Cit.* p. 55 et 60.
(18) Bellamy. — *Loc. Cit.* p. 60.
(19) A. Hadni, J. Deschamps et M. L. Josien. — *C. R.*, 1956, **242**, 1014.
(20) L. J. Andrews et R. M. Keefer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 88, 3776.
(21) M. L. Josien et J. Lascombe. — *J. Chim. Phys.*, 1955. **52**, 162.
(22) Da. Ramsay. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 72.
(23) Hammick, Hampson et Jenkins. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 1263.
(24) Coop et Sutton. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 1269.
(25) Helmer Kofod. — *Acte Scand.*, 1953, **7**, 928, d'après *Chem. Abstr.*, 1954, 9135ⁱ.
(26) R. S. Mulliken. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 600 et 1952, **74**, 811; *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 801.

N° 92. — ACTION DES RAYONS GAMMA SUR LES POLYMÈRES A L'ÉTAT SOLIDE

III. — Irradiation du chlorure de polyvinyle,

par ADOLPHE CHAPIRO.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.6.56.)

SOMMAIRE

On a étudié l'action des radiations ionisantes sur le chlorure de polyvinyle sous forme de fils et de films transparents. Si l'irradiation est effectuée en présence d'air, les fils de polymère sont dégradés tandis que sous vide on observe une réticulation du polymère. Le rendement radiochimique de cette réticulation est très petit.

Les spectres des films irradiés présentent des bandes d'absorption caractéristiques dont la position est modifiée si le polymère renferme des stabilisants. La couleur et les spectres d'absorption du polymère irradié sont différents selon que l'irradiation est effectuée en présence d'air ou sous vide. Après la fin de l'irradiation on a constaté une lente évolution de la coloration et du spectre au cours du temps. On propose une interprétation chimique de ces observations.

Dans les deux premiers articles de cette série nous avons étudié la réticulation radiochimique du polyéthylène ([1]) et la dégradation du polyméthacrylate de méthyle et de l'acétate de cellulose ([2]). Dans le présent travail nous avons examiné les effets des radiations ionisantes sur le chlorure de polyvinyle.

Jusqu'à présent on ne trouve que peu de données dans la littérature sur l'irradiation de ce polymère. Quelques travaux ont été consacrés aux modifications des propriétés mécaniques consécutives à l'irradiation ([3,4,5]). BYRNE et collaborateurs ([5]) ont par ailleurs étudié le dégagement d'acide chlorhydrique au cours de l'irradiation. Enfin LAWTON et collaborateurs ([6]) ont signalé que le chlorure de polyvinyle était dégradé tandis que CHARLESBY ([7]) et KARPOV ([8]) ont trouvé que ce polymère était réticulé par l'irradiation.

Nous avons repris ce problème en étudiant plus particulièrement l'influence de la dose sur la température de fusion du polymère et nous avons également examiné l'évolution du spectre d'absorption au cours de l'irradiation. Cette étude a été effectuée en irradiant parallèlement le polymère en présence d'air et sous vide.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1) Caractéristiques des polymères utilisés.

Pour l'étude du point de ramollissement du chlorure de polyvinyle en fonction de la dose nous avons utilisé des fils « Rhovyl » (*). Deux sortes de fils ont été utilisés : un fil amorphe et un fil cristallisé par étirement.

Les spectres d'absorption dans le visible et l'UV ont été étudiés sur des films de polymère transparents et incolores avant l'irradiation. Deux sortes de films ont été utilisés dans ce but :

a) un film de polymère commercial obtenu par boudinage et soufflage. Ce film contenait des stabilisants et également 5 % de plastifiant;

b) un film de chlorure de polyvinyle très pur obtenu par évaporation d'une solution de polymère pur (**).

Enfin quelques essais ont été effectués avec des plaques de chlorure de polyvinyle commercial non plastifié (« Afcodur ») de 2 mm d'épaisseur.

2) Irradiations.

Toutes les irradiations ont été effectuées avec une source de 20 curies de Cobalt-60. Les échantillons étaient introduits dans des tubes en pyrex et disposés à différentes distances de la source. Ces tubes étaient, soit ouverts à l'air, soit dégazés et maintenus sous vide. Pour l'irradiation des fils,

(*) L'étude de l'irradiation des fils de chlorure de polyvinyle a été entreprise à la demande de la société Rhovyl.

(**) Ces échantillons nous ont été fournis aimablement par le Centre de Recherches de la Société Saint-Gobain que nous tenons à remercier ici.

ceux-ci étaient enroulés sur une baguette de verre, centrée sur l'axe des tubes de pyrex à l'aide de cales en caoutchouc. Les doses étaient déterminées en calibrant chaque position d'irradiation avec le dosimètre au sulfate ferreux ($G_{Fe^{+++}} = 15{,}5$). Les intensités utilisées variaient de 300 à 500 rœntgens par minute.

3) Essais thermiques sur les fils.

Nous avons utilisé l'appareil déjà décrit antérieurement [1]. Une boucle de fil d'environ 40 mm était suspendue entre les deux crochets de l'appareil [voir fig. 1 de la référence [1]] et soumise à une traction de 7 g. L'ensemble était plongé dans un bain de mercure dont la température était ensuite élevée progressivement à raison de 5° par minute. On notait les variations de longueur de la boucle en fonction de la température ainsi que la température de rupture de la boucle.

4) Mesure des spectres d'absorption.

L'absorption dans le visible et l'UV était mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam S.P. 500. Pour cela des morceaux de film mesurant 45 × 12 mm étaient introduits dans le porte-cuves standard de cet appareil. On notait point par point la densité optique pour chaque longueur d'onde.

RÉSULTATS

I. Irradiation des fils de chlorure de polyvinyle.

Les fils de polymère possèdent un rapport surface/volume particulièrement élevé et, comme nous le verrons plus loin, cela constitue une situation favorable pour mettre en évidence le rôle de l'oxygène au cours de l'irradiation.

1) *Forme des courbes allongement-température.*

Les courbes O des figures 1 et 2 montrent la variation en fonction de la température, de la longueur des boucles de fil Rhovyl non irradié, soumises à une charge de 7 g et chauffées progressivement dans le mercure. Les deux courbes se rapportent respectivement à des fils amorphes (fig. 1) et cristallisés (fig. 2). On voit que dans les deux cas le fil commence à se déformer vers 70°. Le fil amorphe s'allonge d'abord; puis il se rétracte jusqu'à atteindre une longueur inférieure à sa longueur primitive; au-dessus de 160° le fil s'allonge à nouveau et se rompt vers 170°. Le fil cristallisé se rétracte dès 70° sous la charge utilisée et se rompt vers 155°.

a) *Irradiation en présence d'air.* — Les courbes des figures 1 et 2 montrent comment la forme des courbes allongement-température se modifie après irradiation des fils à l'air avec des doses croissantes. On voit que les fils amorphes comme les fils cristal-

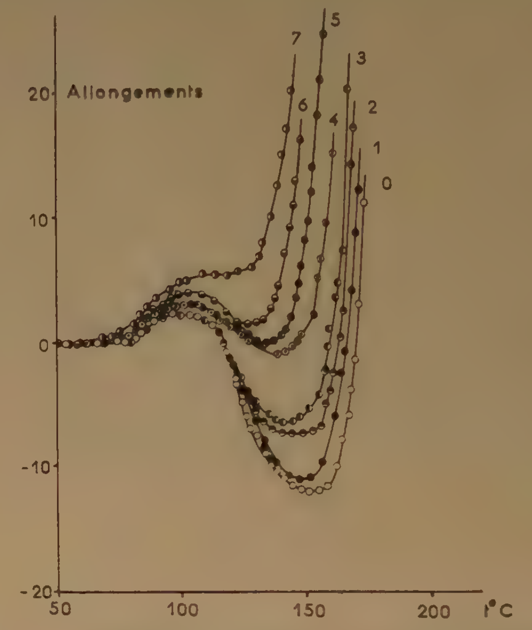


Fig. 1. — Irradiation en présence d'air du fil de polymère amorphe.
Allongements (en unités arbitraires) en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.

Courbe 0	.....	témoin non irradié
1	.....	0,51 Mr
2	.....	1,13 Mr
3	.....	2,0 Mr
4	.....	5,0 Mr
5	.....	6,0 Mr
6	.....	7,5 Mr
7	.....	11,2 Mr

lisés cèdent plus facilement à la traction après irradiation et ce phénomène est d'autant plus marqué que la dose est plus élevée. On constate d'autre part que la température de rupture des fils diminue avec la dose d'irradiation.

b) *Irradiation sous-vide.* — Les courbes allongement-température obtenues après irradiation sous vide sont représentées sur les figures 3 et 4. On voit que contrairement à ce qui se produit après irradiation à l'air, les fils irradiées sous vide résistent mieux à la traction à chaud que les fils non irradiés.

Pour des doses d'irradiation suffisamment élevées les fils ne se rompent plus même au-dessus de 250°

(courbes 4 des fig. 3 et 4), mais les doses nécessaires

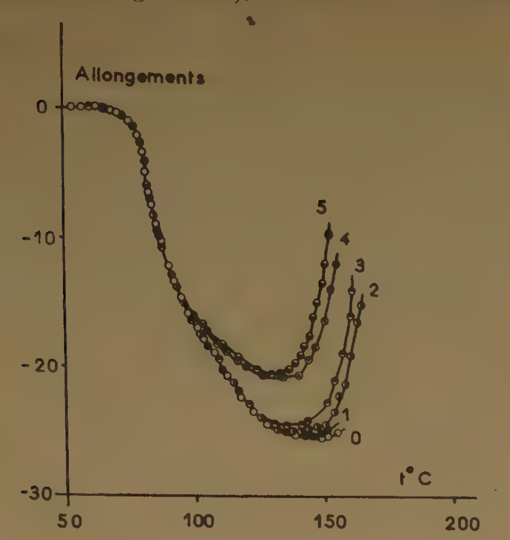


Fig. 2. — Irradiation en présence d'air du fil de polymère cristallisé.
Allongements (en unités arbitraires) en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.
Courbe 0 ..... témoin non irradié
1 ..... 0,81 Mr
2 ..... 1,75 Mr
3 ..... 3,5 Mr
4 ..... 4,6 Mr
5 ..... 6,1 Mr

pour atteindre cette infusibilité sont extrêmement élevées (supérieures à 20 Mr).

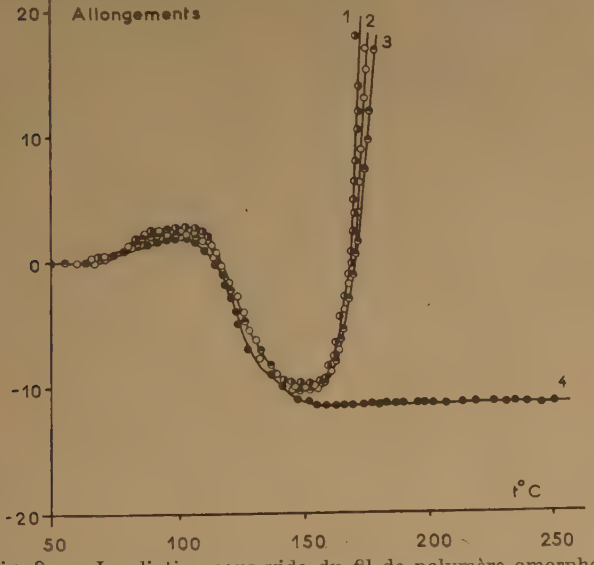


Fig. 3. — Irradiation sous vide du fil de polymère amorphe.
Allongements (en unités arbitraires) en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.
Courbe 1 ..... 2,15 Mr
2 ..... 3,6 Mr
3 ..... 8,3 Mr
4 ..... 41 Mr

2) *Coloration des fils rhovyl irradiés.*

Les fils irradiés en présence d'air se colorent en jaune. Cette coloration est décelable à l'œil après des doses de 5 à 6 Mr. Pour des doses plus élevées les fils tendent à devenir jaune-bruns.

La coloration des *fils irradiés sous vide* est déjà décelable après des doses de l'ordre de 2 Mr. Ces

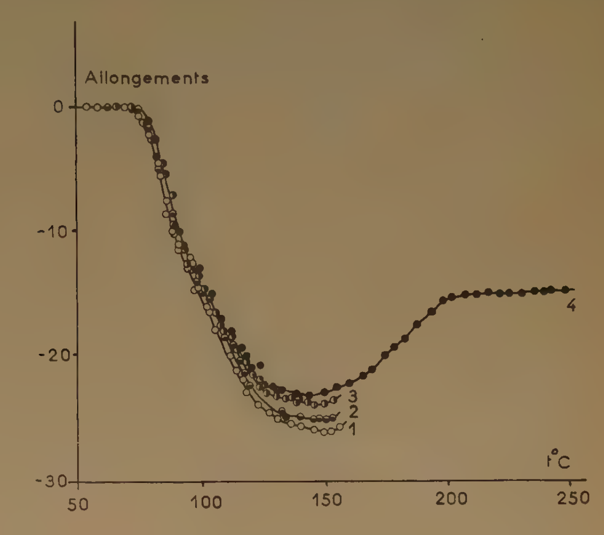


Fig. 4. — Irradiation sous vide du fil de polymère cristallisé.
Allongements (en unités arbitraires) en fonction de la température pour différentes doses d'irradkation.
Courbe 1 ..... 1,2 Mr
2 ..... 1,75 Mr
3 ..... 2,6 Mr
4 ..... 24 Mr

fils sont d'abord gris puis, pour des doses supérieures à 3 Mr, ils deviennent bruns puis, violets et la coloration devient de plus en plus foncée au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente. Pour des doses très élevées, les fils sont violets très foncés, presque noirs; cependant après un séjour prolongé à l'air cette coloration s'atténue et tend à devenir plus brune.

II. Irradiation des plaques et films de chlorure de polyvinyle.

1. — *Observations générales.*

Si l'on soumet aux rayons γ des plaques épaisses de chlorure de polyvinyle non plastifié, on constate un brunissement décelable après des doses de l'ordre de 800 000 roentgens environ. Pour des doses supérieures à 2 mégaroentgens les plaques deviennent

noir-ardoise [cf. référence (5)]. Cette coloration paraît identique, que les échantillons soient irradiés sous vide ou en présence d'air. Cependant un séjour prolongé à l'air après irradiation atténue la coloration et ce phénomène est accéléré par exposition à la lumière.

Au cours de l'irradiation il se dégage de l'acide chlorydrique qui attaque les pièces métalliques qui se trouvent dans le voisinage.

Les échantillons noirs sont très fragiles et se cassent parfois spontanément.

2. — *Spectres d'absorption des films de chlorure de polyvinyle irradiés.*

Pour étudier de plus près la coloration produite par l'irradiation, nous avons étudié l'effet des rayons γ sur les spectres d'absorption UV et visible de films de polymère transparents.

a) Une première série d'essais a été effectuée avec un film de chlorure de polyvinyle commercial renfermant 5 % de plastifiant. Des fragments de ce film ont été irradiés en présence d'air et sous vide. Après irradiation les deux séries d'échantillons étaient gris-verts, mais les échantillons irradiés en présence d'air avaient une teinte plus jaunâtre. La figure 5 représente les spectres d'absorption du film initial (courbe 0) et de deux films irradiés en présence d'air (courbe 1) et sous vide (courbe 2). On voit que dans les deux cas l'absorption dans l'ultraviolet devient plus importante. D'autre part les films irradiés à l'air possèdent une bande d'absorption dont le maximum se trouve vers 8 000 Å tandis que les films irradiés sous vide présentent plusieurs bandes entre 7 000 et 8 200 Å. Si après l'irradiation, on chauffe les films à 80°, on constate en quelques minutes un accroissement considérable de la coloration, les films devenant vert très foncé. Les courbes 3 et 4 de la figure 5 représentent les spectres d'absorption des films 1 et 2 après un chauffage à 80° pendant 10 mn.

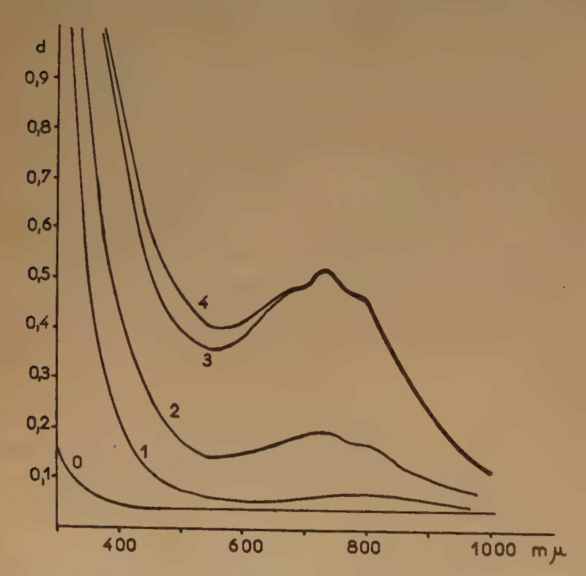


Fig. 5. — Spectres d'absorption des films de chlorure de polyvinyle plastifiés.

Courbe 0 ..... Film non irradié
1 ..... Film 1 irradié en présence d'air (7,1 Mr)
2 ..... Film 2 irradié sous vide (5,4 Mr)
3 ..... Film 1 chauffé pendant 10 mn à 80°
4 ..... Film 2 chauffé pendant 10 mn à 80°.

Ces deux derniers spectres coïncident entre 7 000 et 10 000 Å et présentent trois bandes d'absorption situés respectivement à 6 800, 7 300 et 7 900 Å.

b) Pour éviter les complications possibles dues à la présence dans les films de stabilisants et de plastifiants, une deuxième série d'expériences a été effectuée avec un film de chlorure de polyvinyle transparent très pur, obtenu par évaporation d'une solution de polymère pur. Dans ce cas la couleur des films après irradiation était grise et la coloration était plus intense après irradiation sous vide qu'à l'air. Les spectres d'absorption de ces films sont très

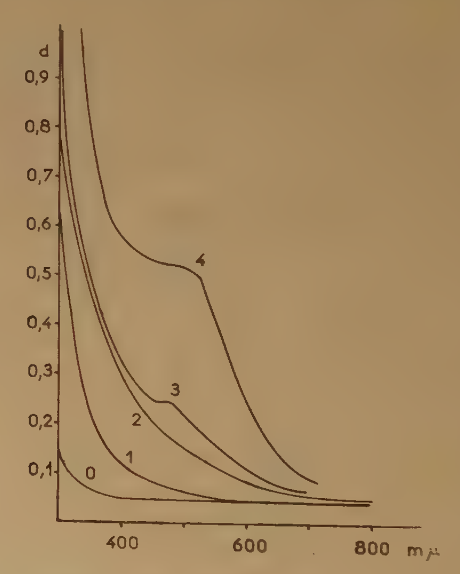


Fig. 6. — Spectres d'absorption des films de chlorure de polyvinyle pur.

Courbe 0 ..... Film non irradié
1 ..... Film 1 irradié en présence d'air (10,6 Mr)
2 ..... Film 2 irradié sous vide (6,9 Mr)
3 ..... Film 1 après repos de 38 jours à 20°
4 ..... Film 2 après repos de 38 jours à 20°

différents de ceux des films plastifiés. Ces spectres sont représentés sur la figure 6 (courbes 1 et 2). On voit que le seul effet de l'irradiation est de déplacer le domaine d'absorption de l'UV vers les longueurs d'ondes plus grandes. Cependant après un repos prolongé de ces films irradiés leur couleur était devenue brune (pour le film irradié à l'air) et rouge foncé (pour le film irradié sous vide); les spectres de ces films montrent l'apparition d'une bande d'absorption entre 4 800 et 5 000 Å (courbes 3 et 4 de la figure 6).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous allons discuter successivement les différents résultats obtenus dans le présent travail.

I. Irradiation des fils de polymère.

L'irradiation de ces fils a nettement mis en évidence le rôle important joué par l'oxygène au cours de l'irradiation. En effet la diminution de la résistance mécanique à chaud des fils irradiés en présence d'air (voir figures 1 et 2) est certainement due à une dégradation du polymère et cet effet est peut-être encore accentué par la formation de substances de bas poids moléculaire qui jouent le rôle de plastifiant du polymètre [cf. références [1,2] et [5]]. Par contre les fils irradiés sous vide avec des doses supérieures à 20 Mr ne « fondent » plus même au-dessus de 250° ce qui est l'indice d'une réticulation du polymère. La dégradation observée par irradiation à l'air est donc certainement une dégradation oxydante qui l'emporte sur la réticulation. On peut en conclure que le chlorure de polyvinyle est à ranger dans le groupe des polymères qui sont réticulés par l'irradiation ce qui est en accord avec ce que l'on pourrait prévoir d'après sa structure chimique puisqu'il porte un hydrogène sur chaque atome de carbone de la chaîne [cf. [2]].

Le fait que l'on observe une dégradation si l'irradiation est effectuée en présence d'air, explique peut-être le désaccord entre les résultats trouvés par d'autres auteurs [aucun des deux groupes de chercheurs ne donne des détails sur les conditions expérimentales de l'irradiation [6,7,8]]. En effet la dégradation oxydante se manifeste évidemment d'autant plus nettement que le polymère irradié se trouve sous une forme plus divisée. Dans nos expériences avec le fil de polymère, le rapport surface/volume était très élevé. Rappelons d'autre part que Wall et Magat [9], qui ont irradié du chlorure de polyvinyle en poudre dans la pile de Châtillon, ont également observé une diminution de la viscosité intrinsèque du polymère après irradiation à l'air. Si le polymère se trouve sous une forme plus compacte, comme par exemple en plaques épaisses ou en pièces massives, on pourra observer une réticulation dans la masse du polymère, où l'oxygène fait pratiquement défaut, mais on aura toujours une dégradation oxydante en surface.

II. Coloration. Spectres d'absorption.

Dans le cas de l'irradiation du polymère pur on observe

a) une augmentation de l'absorption dans l'UV;

b) l'apparition d'une bande d'absorption vers 4 900 Å.

Nous avions déjà trouvé une modification analogue du spectre d'absorption du polyméthacrylate de méthyle après irradiation [2] et nous avions interprété l'augmentation de l'absorption dans l'UV par la formation de doubles liaisons tandis que le caractère fugitif de l'absorption dans le visible avait fait attribuer celle-ci à des radicaux libres « gelés ».

Dans le cas du chlorure de polyvinyle nous avons également observé une évolution lente de la coloration après irradiation, mais celle-ci se faisait tantôt dans le sens d'une atténuation de la coloration (plaques épaisses et fils) tantôt vers un renforcement (film de polymère pur) avec apparition dans ce dernier cas de la coloration rouge caractéristique du chlorure de polyvinyle « dégradé » thermiquement.

Il semble donc que dans le cas du chlorure de polyvinyle la coloration dans le visible soit due à la fois à des radicaux libres « gelés » et à des doubles liaisons conjugées provenant de la déchlorhydratation du polymère (voir plus loin).

Avec le film plastifié nous avons trouvé que le domaine d'absorption du polymère irradié se déplace de 4 900 Å à 7 300 Å. On peut en déduire que la présence de petites quantités de substances actives dans le polymère (stabilisants ou plastifiants) modifie radicalement la nature des groupes chromophores créés par l'irradiation.

Ce résultat peut s'expliquer en admettant soit que les groupements chimiques formés après irradiation réagissent ensuite avec le stabilisant (ou le plastifiant) soit que la présence du stabilisant (ou du plastifiant) modifie à un stade quelconque les processus chimiques amorcés par l'irradiation.

Il est difficile de préciser la nature exacte de ces modifications chimiques en raison du grand nombre de réactions possibles et de notre ignorance de la composition du polymère.

III. Modifications chimiques dues à l'irradiation.

Comme nous l'avons vu dans les 1re et 2e parties de ce travail [1,2], l'interprétation chimique des effets de l'irradiation sur les polymères solides est très difficile en raison de notre ignorance du mécanisme des réactions radicalaires à l'état solide. Des réactions de ce type se produisent également dans les processus de « vieillissement » ou de « dégradation » thermique ou photochimique des polymères. Or c'est dans le cas du chlorure de polyvinyle que ces réactions ont peut-être été le mieux étudiées.

De nombreux travaux ont été consacrés au vieillissement de ce polymère [10-16] et certains des résultats obtenus sont analogues aux résultats du présent travail. C'est ainsi que l'on a trouvé que le polymère se dégrade ou se réticule selon que le viellissement se fait en présence d'oxygène ou sous vide [13,14]. D'autre part la coloration obtenue sous vide est plus intense qu'à l'air [13]. Enfin on a observé une évolution lente du spectre d'absorption du polymère après arrêt de l'irradiation UV [16].

Il semble par conséquent justifié d'admettre que certaines des réactions qui ont été établies par l'étude du vieillissement du chlorure de polyvinyle se produisent également au cours de l'irradiation de ce polymère avec des radiations ionisantes. Dans ce qui suit nous nous servirons largement des résultats acquis dans l'étude du vieillissement pour interpréter nos propres résultats.

1) *Modifications chimiques du chlorure de polyvinyle irradié en absence d'oxygène.*

Une des réactions qui semble la mieux établie dans le vieillissement du chlorure de polyvinyle est la déchlorhydratation du polymère avec formation de chromophores diéniques et polyéniques [10, 11]. Le mécanisme de cette réaction est assez facile à comprendre. En effet dès qu'une double liaison est formée (par enlèvement d'une molécule de ClH)

$$\sim\sim CH(Cl) - CH_2 - CH(Cl) \sim\sim \;\rightsquigarrow\; HCl + \sim\sim CH = CH - CH(Cl) \sim\sim \qquad (1)$$

le chlore en α de la double liaison devient un chlore allylique qui est par conséquent très mobile, un deuxième HCl s'enlève donc encore plus facilement puis un troisième etc... et on obtient un système de doubles liaisons conjugées :

$$\sim\sim CH = CH - CH(Cl) - CH_2 \sim\sim \;\rightsquigarrow\; HCl + \sim\sim CH = CH - CH = CH \sim\sim \qquad (2)$$

L'accumulation des groupes polyéniques explique la coloration rougeâtre du polymère irradié.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que ces déchlorhydratations successives puissent se produire spontanément sans qu'un nouvel acte radiochimique soit nécessaire à chaque étape.

On pourrait ainsi comprendre l'intensification de la coloration par chauffage ou par simple repos du polymère après la fin de l'irradiation [voir aussi [16]].

Le deuxième phénomène observé après l'irradiation en absence d'air est la réticulation du polymère.

Celle-ci peut en principe s'effectuer selon deux mécanismes différents. Dans un premier processus on aurait une réaction de déchlorhydratation intermoléculaire entre deux chaînes voisines :

$$\begin{matrix} \sim\sim CH \sim\sim \\ | \\ Cl \\ \vdots \\ H \\ | \\ \sim\sim CH \sim\sim \end{matrix} \;\rightsquigarrow\; \begin{matrix} \sim\sim CH \sim\sim \\ | \\ | \\ \sim\sim CH \sim\sim \end{matrix} + HCl \qquad (3)$$

Cependant ce mécanisme, analogue à celui que nous avons admis pour la réticulation du polyéthylène, n'est probablement pas la cause principale de la réticulation du chlorure de polyvinyle. En effet comme nous l'avons vu, le rendement de la réticulation est extrêmement faible puisqu'il faut plus de 20 Mr pour réticuler ce polymère tandis que 1 Mr suffit pour le polyéthylène d'une masse moléculaire analogue. De plus, étant donné que les dérivés chlorés sont beaucoup plus sensibles à l'irradiation que les hydrocarbures saturés [17], on devrait s'attendre au contraire à un rendement de réticulation beaucoup plus élevé dans le cas du chlorure de polyvinyle. Il semble donc que la déchlorhydratation intramoléculaire [réaction (1)] soit beaucoup plus fréquente que la réaction intermoléculaire (3).

Un deuxième mécanisme qui conduirait également à la réticulation fait intervenir les doubles liaisons formées dans les réactions (1) et (2). Un radical formé par un acte primaire sur une chaîne de polymère réagirait avec une double liaison voisine :

$$\sim\sim CH^{\bullet}(\sim\sim) + \begin{matrix} CH\sim\sim \\ \| \\ CH\sim\sim \end{matrix} \longrightarrow (\sim\sim)\sim\sim CH-CH\sim\sim(-\dot{C}H\sim\sim) \qquad (4)$$

Le radical ramifié ainsi formé peut soit se recombiner

avec un autre radical soit propager une chaîne réactionnelle en réagissant avec une autre double liaison ou par « transfert » avec une chaîne voisine :

$$\begin{matrix} \sim\sim CH \sim\sim \\ | \\ Cl \\ + \\ \dot{C}H \sim\sim \\ | \\ \sim\sim CH-CH \sim\sim \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\sim \dot{C}H \sim\sim \\ + \\ Cl-CH \sim\sim \\ | \\ \sim\sim CH-CH \sim\sim \end{matrix} \quad (5)$$

régénérant ainsi le radical primitif.

Un mécanisme de ce type avec des chaînes réactionnelles très courtes nous paraît plus probable car il permet d'expliquer la dose très élevée nécessaire pour obtenir la réticulation. En effet la réaction (4) ne peut s'effectuer que lorsqu'un nombre suffisant de doubles liaisons se sont accumulées dans le polymère. On peut donc admettre que dans une première phase de l'irradiation la réaction principale est la déchlorhydratation intramoléculaire [réactions (1) et (2)]; en même temps certains des radicaux macromoléculaires formés restent « gelés » à l'intérieur du polymère. Puis au fur et à mesure que le nombre des doubles liaisons et de ces radicaux gelés augmente, la réaction (4) prend de l'importance et on aboutit finalement à un polymère entièrement réticulé. La réticulation du chlorure de polyvinyle serait donc une polymérisation par addition aux dépens des doubles liaisons créées par l'irradiation.

2) *Réactions en présence d'oxygène.*

En présence d'air le polymère est dégradé au lieu d'être réticulé [voir aussi ([13, 14])]. D'autre part, la coloration des films irradiés en présence d'air est moins intense que celle des films irradiés sous vide et ces deux colorations ne sont pas identiques.

Ces observations sont conformes au mécanisme réactionnel proposé ci-dessus. En effet la réaction (4) est certainement inhibée par l'oxygène comme toutes les polymérisations radicalaires par addition. L'oxygène réagit rapidement avec les radicaux libres en donnant des radicaux peroxydiques.

$$\sim\sim \dot{C}H + O_2 \longrightarrow \sim\sim CHO_2^{\cdot} \quad (6)$$

Ces radicaux peuvent conduire à une dégradation oxydante avec coupure de la chaîne macromoléculaire [voir par exemple ([18])].

De plus, l'oxygène peut attaquer les doubles liaisons déjà formées dans les réactions (1) et (2) en donnant également une dégradation oxydante du polymère.

C'est cette dégradation oxydante qui est responsable de l'effet global observé après irradiation des fils de polymère en présence d'air.

Pour essayer de mettre en évidence de façon plus directe la présence des peroxydes et des radicaux libres gelés dans le polymère irradié nous avons effectué les expériences suivantes :

Deux films de chlorure de polyvinyle ont été soumis à une dose de 7 Mr de rayons γ en présence d'air et sous vide respectivement.

Ces films ont été ensuite coupés en deux fragments égaux et un fragment de chaque type de film a été chauffé pendant 10 mn à 80°. Les deux fragments chauffés étaient devenus rouge foncé.

Les quatre fragments de film ont été ensuite scellés sous vide dans quatre ampoules de verre contenant chacune 5 cm^3 d'acrylonitrile.

Après 8 jours de repos à la température ordinaire, du polyacrylonitrile avait précipité dans les deux ampoules contenant des films non préchauffés tandis que le liquide était resté clair dans les deux autres ampoules.

Les quatre tubes ont été alors chauffés pendant une heure et demie à 110°. Après ce chauffage l'aspect des tubes contenant les films irradiés sous vide ne s'était pas modifié tandis que dans le tube contenant le film irradié à l'air et non préchauffé la quantité de polyacrylonitrile avait notablement augmenté et que le monomère s'était aussi polymérisé dans l'ampoule contenant le film préchauffé et irradié à l'air. Après séchage des films, nous avons trouvé que les deux films irradiés sous vide n'avaient pas sensiblement augmenté de poids tandis que les poids des deux films irradiés en présence d'air avaient respectivement augmenté de 5 % pour le film préchauffé et 17 % pour le film non préchauffé. Ces deux films de chlorure de polyvinyle étaient greffés d'acrylonitrile.

De ces expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

1. Les films irradiés sous vide renferment des « centres actifs » capables d'amorcer la polymérisation de l'acrylonitrile à froid. Ces centres sont détruits par un chauffage à 80° pendant 10 mn; il s'agit probablement de radicaux libres « gelés » qui contribuent à la coloration du film irradié. Nous avons déjà trouvé des radicaux gelés de ce type au cours de l'irradiation du polyméthacrylate de méthyle ([2]).

Sous l'influence du chauffage les radicaux libres sont détruits mais en même temps, il se forme des chromophores polyéniques qui accentuent la coloration du film.

2. Les films irradiés en présence d'air renferment en outre des centres actifs thermiquement plus stables. Ce sont probablement des peroxydes ou des hydroperoxydes analogues à ceux que nous avons déjà

trouvés dans le cas de l'irradiation du polyéthylène ([1]). Ces centres ne se décomposent que lentement à 80°. Ils permettent de préparer des copolymères greffés.

CONCLUSION

L'irradiation du chlorure de polyvinyle avec des rayons γ conduit à des résultats qui rappellent de façon frappante certains résultats obtenus au cours de l'étude du vieillissement de ce même polymère sous l'influence de la lumière ou de la chaleur. Or, dans toutes ces réactions les transformations chimiques observées sont provoquées par des radicaux libres formés soit par une action radiochimique soit par un processus thermique ou photochimique.

La similitude entre les effets macroscopiques obtenus, suggère que les radicaux libres formés agissent toujours préférentiellement selon un même processus : la déchlorhydratation intramoléculaire et ceci quel que soit le mode de production des radicaux libres. Il en résulte que la radiolyse du chlorure de polyvinyle ne semble conduire à aucune réaction spécifique comme celles que nous avons été amenés à supposer pour interpréter les résultats observés au cours de l'irradiation du polyéthylène et du polyméthacrylate de méthyle. L'action des radiations ionisantes sur le chlorure de polyvinyle permettrait peut-être d'étudier de façon accélérée le vieillissement de ce polymère.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 246.
(2) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 295.
(3) J. G. Burr et W. M. Garrison. — *A. E. C. D*-2078, 1948.
(4) O. Sisman et D. Bopp. — *O. R. N. L*,-928, 1951.
(5) J. Byrne ,T. W. Costikyan, C. B. Hanford, D. L. Jonhson et W. L. Mann. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 2549.
(6) E. J. Lawton, A. M. Bueche et J. S. Balwit. — *Nature* 1953, **172**, 76.
(7) A. Charlesby. — *Plastics* (mai 1953), **18**, 142.
(8) V. L. Karpov. — Session de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. sur les applications pacifiques de l'énergie atomique. Moscou 1955. Section des Sciences chimiques p. 3.
(9) L. A. Wall et M. Magat. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 308.
(10) C. S. Marvel, J. H. Sample et M. F. Roy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3241.
(11) R. F. Boyer. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1947, **51**, 80.
(12) V. W. Fox, J. G. Hendricks et H. J. Ratt. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 867.
(13) D. Druesdow et C. F. Gibbs. — *Polymer degradation Mechanisms*. N.B.C Circular 525, Washington 1953, p. 69.
(14) A. S. Kenyon. — *Polymer degradation Mechanisms*. N.B.C. Circular 525, Washington 1953, p. 81.
(15) A. L. Scarbrough, W. L. Kellner et P. W. Rizzo. — *Polymer degradation Mechanisms*. N.B.C. Circular 525, Washington 1953, p. 95.
(16) G. B. Havens. — *Polymer degradation Mechanisms*. N.B.C. Circular 525. Washington 1953, p. 107.
(17) A. Prevost-Bernas, A. Chapito, C. Cousin Y. Landler et M. Magat. *Farad. Soc. Disc.*, 1952, 12, 98.
(18) M. Niclause, A. Combe et M. Letort. — *J. Chim. Phys.*, 1952, 49, 605.

N° 93. — ACTIONS DIRECTES ET INDIRECTES DES RADIATIONS IONISANTES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

I. — Étude de l'action directe sur l'acide perchlorique.

par MAURICE COTTIN

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 11.7.1956.)

SOMMAIRE

Les modifications chimiques provoquées dans les solutions aqueuses sous l'action des radiations ionisantes sont dues soit à une action directe dans laquelle la molécule modifiée est celle qui a directement absorbée l'énergie, soit à une action indirecte dans laquelle la molécule est modifiée par l'action des radicaux libres formés à partir du solvant.

L'action directe a été étudiée lors d'irradiations aux rayons γ du radiocobalt de solutions concentrées d'acide perchlorique ou de perchlorate de sodium. Les ions perchlorates sont décomposés, tant en présence qu'en absence d'air, avec formation de chlorures et de chlorates. Les rendements de ces deux produits sont proportionnels à la concentration des solutions perchloriques et indépendants de la nature de l'état physique de la solution et de la présence d'oxygène dissous.

Un mécanisme est proposé pour expliquer les phénomènes observés. L'énergie utilisée pour décomposer un ion perchlorate est évaluée à 25 eV environ.

I. INTRODUCTION

Les modifications chimiques, provoquées en solution aqueuse par les radiations ionisantes, sont généralement interprétées à l'aide de deux mécanismes distincts.

Lorsque le composé dissous n'est pas en concentration trop importante (inférieure à 0,1 ou 0,2 M environ), l'énergie est presque totalement absorbée par les molécules du solvant. Ces molécules sont ionisées ou excitées :

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^+ + e$$
$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^*$$

D'après l'hypothèse de WEISS [1], les ions formés se neutralisent en donnant des radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène. Bien que l'on ait peu de renseignements sur le sort des molécules excitées, on peut penser qu'une partie de ces molécules est capable de se dissocier également en radicaux OH et en atomes H. Mais il est probable que l'effet de « cage » de FRANCK et RABINOWITCH [2] doit empêcher la diffusion de ces radicaux et permettre ainsi leur recombinaison. C'est pourquoi on a tendance à attribuer les effets des radiations sur les solutions diluées essentiellement aux radicaux libres produits lors de l'ionisation du solvant. Ces processus dans lesquels la molécule modifiée n'a pas absorbé directement l'énergie mais l'a reçue par l'intermédiaire du solvant, sont qualifiés *d'action indirecte* du rayonnement.

Si, par contre, la concentration du soluté est plus élevée, celui-ci absorbe alors une partie du rayonnement qui n'est plus négligeable. Cette fraction de l'énergie absorbée est utilisée pour rompre les liaisons chimiques. C'est ce qu'on appelle l'*action directe* du rayonnement.

De très nombreuses études ont été effectuées sur l'action indirecte des rayonnements sur différents systèmes [3], mais peu de travaux ont été consacrés à l'action directe. Le tableau I indique les systèmes pour lequels un effet direct du rayonnement a été signalé.

L'action directe n'exclut pas, pour autant, la formation de radicaux libres à partir du solvant et il est souvent difficile de déterminer la part respective des modifications chimiques provoquées par l'action directe et indirecte du rayonnement. Cette différenciation est particulièrement délicate lorsque les produits formés par les deux processus sont identiques; ainsi l'iodure de potassium est oxydé [6] en iode par les radicaux OH, l'effet direct, par arrachement d'un électron aux ions I^-, conduit au même résultat. Par contre, l'arsénite, par exemple, est oxydé par les radicaux OH en arséniate, alors que l'effet direct, en brisant les liaisons chimiques de la molécule d'arsénite, libère de l'arsénic élément.

Pour un milieu donné, le nombre de radicaux produits par unité de temps ne dépend que de la

nature et de l'intensité du rayonnement. Si les modifications chimiques observées sur un soluté sont dues à un effet indirect, elles seront indépendantes de la concentration de ce soluté, lorsque celle-ci sera suffisamment importante pour que tous les radicaux produits puissent réagir avec le corps dissous. Par contre, si l'action du rayonnement est directe, l'effet observé dépendra de la fraction de l'énergie absorbée par les molécules du soluté et augmentera avec la concentration de celui-ci.

D'autre part, l'action des radicaux H et OH produits dans l'eau, n'est pas spécifique. Aussi la présence d'une deuxième substance dissoute, même en concentration très faible, peut modifier considérablement l'effet indirect observé sur le premier soluté par suite de la compétition entre ces deux corps dissous pour réagir avec les radicaux, alors que l'action directe n'est pas, en général, influencée par la présence de faibles quantités d'une autre substance.

Étant donnée la nature des radicaux issus de l'eau (OH et H), les effets radiochimiques observés par action indirecte sont principalement des oxydations et plus rarement des réductions; tandis que l'action directe provoque la rupture des liaisons chimiques de la molécule.

Le petit nombre de travaux consacrés à l'effet direct ne permet pas de préciser le mécanisme de cette action, d'autant plus que la nature et la grandeur de l'effet étudié dépendront de la molécule dissoute et de la réactivité des produits formés. Cependant on peut penser, que sous l'action du rayonnement, les molécules du soluté pourront être excitées ou ionisées. Le sort des molécules excitées dépendra des niveaux d'excitation et de la nature des liaisons chimiques de la molécule. Lors de l'ionisation, l'électron éjecté pourra se thermaliser à la suite de chocs successifs avec les molécules qui l'entourent et être finalement capté par une des molécules du solvant.

Mais ce schéma relativement simple peut se compliquer notablement : l'arrachement de l'électron, par exemple, pourra entraîner la rupture de l'une des liaisons de la molécule. D'autre part l'électron éjecté pourra revenir sur l'ion positif et former une molécule neutre fortement excitée capable de se dissocier en radicaux libres, en atomes ou en molécules stables. Il faut, enfin, tenir compte de l'action éventuelle des radicaux et des produits formés lors de la radiolyse du solvant, qui peut compliquer beaucoup l'effet observé.

TABLEAU I

Corps dissous	Concentration à laquelle on observe un effet direct	Rayonnement utilisé	Produits formés		Auteurs
			par effet directe	par effet indirect	
HI	0,5 M	α (radon)	I_2	I_2	LANNING et LIND (3)
KI	0,5 M	α (radon)	I_2	I_2	LIND (5)
KI	0,25 à 4 M	α (radon) X (14 KéV)	I_2	I_2	LEFORT (6)
KBr	0,5 M	α (radon)	Br_2		LANNING et LIND (4)
$HClO_4$	0,5 à 2 M	X (200 KV)	ClO_3^-	arseniate	MILLING, STEIN et WEISS (7)
Arsenite	0,2 à 1 M	α (radon)	As		HAÏSSINSKY et LEFORT (8)
Acide formique	1 M	γ (^{60}Co)	CO_2.H_2.aldéhyde formique	CO_2.H_2	HART (10)
Ferrocyanure			décomposition	ferricyanure	ALLEN (9)
Acide acétique	0,2 à 16 M	α (35 MéV)	CO_2.CO.CH_4.C_2H_6	ac. succinique	GARRISON et al. (11)
Glycocolle	0,1 à 5 M	X (200 KV)	NH_3	NH_3	DALE et al. (12)
—	0,2 à 2 M	X (50 KéV)	(Ac. glyoxalique) (aid. formique)	—	MAXWELL et al (13)
—	0,1 à 3,3 M	α (35 MéV)	(ac. acétique, CO_2) H_2	—	GRRAISON et al. (14)

Nous avons étudié systématiquement un exemple de chacun des deux modes d'action des rayonnements ionisants, afin de mieux comprendre le mécanisme de ces deux processus.

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire sur les oxydations et les réductions par effet indirect, nous avons examiné le comportement du système phosphite/phosphate irradié par divers rayonnements.

D'autre part l'acide perchlorique nous a semblé particulièrement intéressant pour l'étude de l'effet direct.

II. SOURCES DE RAYONNEMENT UTILISÉES ET DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE ABSORBÉE

Les modifications chimiques provoquées par un rayonnement dans une solution donnée dépendent

de l'énergie cédée par ce rayonnement à la solution. La dose absorbée est la quantité d'énergie cédée par unité de masse du milieu irradié. La Commission Internationale des unités en radiobiologie a préconisé [15] le *rad* comme unité de dose absorbée (1 rad = 100 ergs d'énergie absorbée par gramme du milieu irradié). Cependant les effets chimiques observés sous l'action des diverses radiations ionisantes sont actuellement exprimés, à peu près universellement, en unité G, définie comme le nombre de molécules transformées par 100 éV absorbés. Il est donc plus commode d'utiliser comme unité de dose absorbée *l'électron volt par gramme de milieu irradié.*

D'autre part l'étude des effets chimiques des rayonnements sur divers systèmes aqueux a montré, que pour une même dose absorbée, ces effets pouvaient être différents selon la nature du rayonnement. Lea [16], en développant la théorie de Jaffé, a montré que la distribution locale des ions et des radicaux le long des trajectoires de particules α était très différents de celle des rayons X et γ.

Zirkle [17], puis Gray [18] ont cherché à exprimer cette différence en définissant la densité linéaire du transfert d'énergie le long des trajectoires (TEL). Elle peut être calculée en divisant l'énergie du rayonnement considéré par la longueur moyenne des trajectoires et peut être exprimée en KéV/μ. Bien que le TEL soit une représentation assez grossière, puisqu'il représente une moyenne de valeurs pouvant varier dans le cas le plus défavorable (électrons rapides) d'un facteur 300, il permet de comparer utilement les divers rayonnements. Les valeurs du TEL, pour les rayonnements que nous avons utilisés, sont données dans le tableau II.

a) Source de rayons α. Le polonium.

Le polonium a l'avantage sur les autres sources de rayonnement α d'avoir une période relativement longue (138,4 jours et un rayonnement monocinétique (5,298 MéV) pratiquement exempt de rayonnement γ.

Les sources de Po étaient mesurées dans une chambre d'ionisation à air, sous pression atmosphérique, par la méthode classique de compensation. La quantité de Po donnant un courant de saturation d'un u.e.s. dans un angle 2 π est de 1,627 10^{-10} g soit 0,74 10^{-6} curie. Elles étaient préparées à partir de sources (*) de RaD par dépôt spontané sur Ag et purifiées par dépôt anodique sur Au ou Pt selon le procédé de F. Joliot appliqué en chimie des radiations par M.C. Anta et M. Lefort [9]. Po était dissous ensuite directement dans la solution à irradier en milieu acide (H_2SO_4 0,8 N généralement).

Le parcours moyen d'un rayon α de Po dans l'eau est de 32 μ. En milieu acide les solutions de Po sont homogènes et on peut négliger l'énergie absorbée par les parois du récipient contenant la solution. Étant donné qu'un curie de Po émet 1,324 10^{14} rayons α par heure, l'énergie absorbée dans un gramme de solution contenant un u.e.s. de Po est de : 5,298 $10^6 \times 1,324$ $10^{14} \times 0,74$ $10^{-6} = 5,185$ 10^{14} éV/h. Pour les irradiations longues (supérieures à 2 jours), il était tenu compte de la décroissance radioactive.

b) Source de rayons X.

Nous avons utilisé un tube Holweck démontable de construction Beaudoin. Ce tube fonctionnait sous une tension de 30 KV avec un débit de 30 mA. Les irradiations ont été effectuées avec des rayons X produits sur une anode de molybdène.

L'absorption dans l'aluminium et dans l'eau du faisceau de rayons X, filtré par 4/100 mm d'aluminium, a été déterminée à l'aide d'une chambre d'ionisatoin de Rogozinski [20]. Les courbes obtenues

TABLEAU II

Nature du rayonnement	Particules ionisantes	TEL KéV/μ	Nombre de paires d'ions formées par μ
Rayons γ de ^{60}Co	électrons	0,4	12
Rayons X de 10 KéV	électrons	3	110
Rayons α du polonium	α	166	4 800

Ces valeurs illustrent bien la différence du mode de transfert de l'énergie dans la matière existant entre les rayons α (ionisation dense) et les rayons X et γ (faible densité d'ionisation). Cette différence subsistera dans les effets chimiques. Il est donc souhaitable de pouvoir disposer de sources de ces deux types de rayonnements, afin de comprendre le mécanisme de l'action des radiation en solution aqueuse.

Nous allons examiner comment nous avons déterminé l'énergie absorbée en solution pour chacun des différents rayonnements utilisés.

(*) Je remercie Mme Joliot et la Direction de l'Union Minière du Haut Katenga d'avoir bien voulu mettre à la disposition de notre laboratoire des sources importantes de Ra D.

en portant le logarithme de la transmission en fonction de l'épaisseur de matière tranversée sont représentées sur les figures 1 et 2. Chacune de ces deux courbes peut être décomposée en deux parties sensiblement linéaires correspondant à l'ensemble du fond continu superposé à la raie K caractéristique du molybdène.

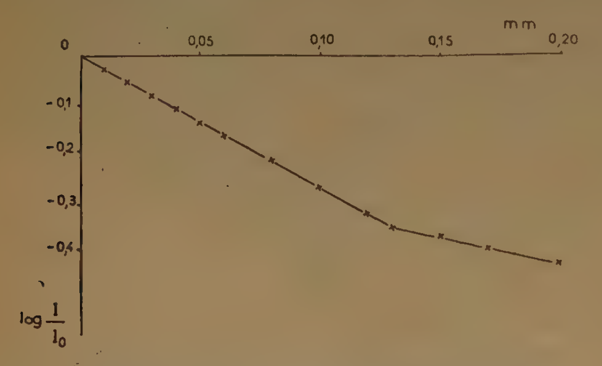


Fig. 1. — Courbe d'absorption dans l'aluminium de rayons X
Anticathode : molybdène Tension : 30 KV

Le coefficient d'absorption massique dans l'aluminium, calculé à l'aide de la pente de la première partie de la figure 1 correspond, d'après les valeurs données par COMPTON et ALLISON ([21]), à une longueur d'onde effective de 1,15 Å. Cette valeur est en bon accord avec le coefficient d'absorption dans l'eau ($\mu = 3{,}6$ cm^{-1}) déterminé expérimentalement (figure 2).

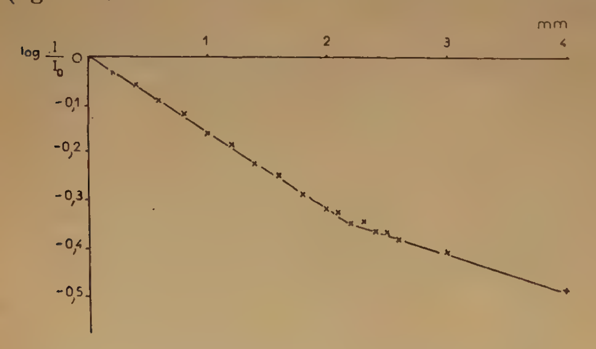


Fig. 2. — Courbe d'absorption dans l'eau de rayons X
Anticathode : molybdène Tension : 30 KV.

L'absorption dans la matière de ces rayons X mous est produite uniquement par effet photoélectrique. L'énergie absorbée dans une épaisseur x de solution peut être déterminée à l'aide de la mesure de l'ionisation produite dans l'air et est donnée par la relation :

$$D = JW \times \frac{E_e}{E_a} \times \frac{1 - e^{-x\mu}}{\mu}$$

J étant le nombre de paires d'ions produites dans l'air, W l'énergie nécessaire à la formation dans l'air d'une paire d'ions, $\frac{E_e}{E_a}$ le rapport des coefficients d'absorption photoélectrique dans l'eau et dans l'air.

Cette relation n'est valable que si le coefficient d'absorption μ est constant pour toute l'épaisseur x de la solution irradiée. La figure 2 montre que μ peut être considérée comme constant pour une épaisseur maximum de 0,22 cm. Le rendement du dosimètre ferreux irradié dans ces conditions ($\mu = 3{,}6$ cm^{-1}; $x \leqslant 0{,}22$ cm) a été déterminé en collaboration avec M. LEFORT ([22]). Le rendement $G_{Fe^{+++}}$ a été trouvé égal à 14,15 ± 0,6 équivalents ferreux oxydés pour une énergie absorbée de 100 éV, en admettant 34 éV pour la valeur de W.

Étant donné que toutes nos irradiations ont été faites sous une épaisseur de 0,40 cm, afin de pouvoir disposer d'une quantité suffisante de solution pour permettre les différents dosages chimiques, il y a lieu de faire une correction sur la valeur du rendement $G_{Fe^{+++}}$ pour pouvoir déterminer la dose absorbée à l'aide du dosimètre ferreux. En effet le faisceau de rayons X filtré par une couche de 0,22 cm est plus dur que le rayonnement incident et il est probable que la valeur de $G_{Fe^{+++}} = 14{,}15$ est inexacte pour la fraction de l'énergie absorbée dans la couche d'eau comprise entre 0,22 et 0,40 cm.

Des solutions de sel de mohr 5 10^{-3} M dans H_2SO_4 0,1 N irradiées sous des épaisseurs variables et sous un flux constant de rayons X ont montré que l'oxydation produite dans toute la solution sous une épaisseur de 0,22 cm est de 85 % de celle observée dans une couche de 0,40 cm (tableau III). On en conclut que l'énergie absorbée dans une couche de 0,22 cm est environ 85 % de celle observée dans une couche de 0,40 cm. Ces valeurs sont confirmées par la fraction de l'énergie absorbée dans des couches de liquide de 0,22 et 0,40 cm calculée d'après la figure 2.

TABLEAU III

Épaisseur en cm	mol. Fe^{+++} formées par mn : 10^{16}	% d'oxydation	% d'énergie absorbée d'après la figure 2
0,22	4,40	84	85
0,40	5,25	100	100

D'après les courbes montrant la variation du rendement $G_{Fe^{+++}}$ en fonction de TEL données par divers auteurs ([22,23]), ce rendement doit être environ 14,5 pour des rayons X de 15 KéV, correspondant à l'énergie du faisceau de rayons X filtré par une couche de liquide de 0,22 cm. Si on admet cette valeur pour la fraction de l'énergie absorbée entre 0,22 et 0,40 cm, la valeur moyenne du dosimètre

ferreux dans nos conditions d'irradiations (filtre de 4/100 mm d'aluminium, épaisseur de solution de 0,40 cm) sera :

$$G = \frac{14,15 \times 85 + 14,5 \times 15}{100} = 14,20.$$

Les solutions étaient irradiées dans de petits cristallisoirs en pyrex de 30 mm de diamètre placés dans des conditions géométriques identiques à 3 cm de la fenêtre du tube. Le volume de solution irradiée était toujours de 3 cm³. Les irradiations en absence d'oxygène étaient faites dans des récipients en pyrex de mêmes dimensions et possédant une paroi très mince (5/100 mm environ) en verre soufflé capable de tenir un vide poussé.

c) Sources de radiocobalt.

Nous avons utilisé deux sources de radiocobalt. Une première source de 25 curies qui a été précédemment décrite ([24]), est installée au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris. Cette source, coiffée d'un bloc de plomb, peut être escamotée dans un trou de 1,5 m de profondeur creusé dans le sol de la salle d'irradiation, lorsque les opérateurs veulent disposer ou retirer les échantilllons à irradier.

La seconde source de 90 curies a été installée au laboratoire Curie au début de 1955. Cette source est fixe et placée au centre d'une protection cylindrique en plomb, représentée sur la figure 3 et réalisée par l'atelier du laboratoire Curie. Ce cylindre se trouve dans une pièce du sous-sol, ce qui a permis de prévoir une protection plus faible sous la source. Les tubes à irradier sont placés dans des canaux creusés dans le plomb. Ces canaux sont disposés sur trois couronnes concentriques par rapport à la source et séparés de celle-ci par une épaisseur de 10, 25 et 55 mm de plomb. Chaque canal contient un porte-tube en laiton capable de contenir un tube de verre, matière plastique ou autre de 14 mm de de diamètre (figure 3 B). Les porte-tubes sont obturés par des chapeaux de plomb de 12 cm de hauteur afin de compléter la protection. Un anneau fixé sur chaque porte-tube permet de le manœuvrer à distance à l'aide d'un tige métallique comportant un crochet à l'une de ses extrémités. Une couronne cylindrique supplémentaire, également en plomb, de 40 cm de diamètre, de 40 cm de hauteur et de 5 cm d'épaisseur et un mur en béton épais de 25 cm entourent la source sur quatre côtés. Au-dessus de ce mur est placée une plaque de plomb de 3 cm d'épaisseur, mobile grâce à un système à glissières. Les mesures faites à l'aide d'une chambre d'ionisation portative ont montré qu'aux abords de la protection l'intensité du rayonnement était nettement inférieure à la dose de tolérance.

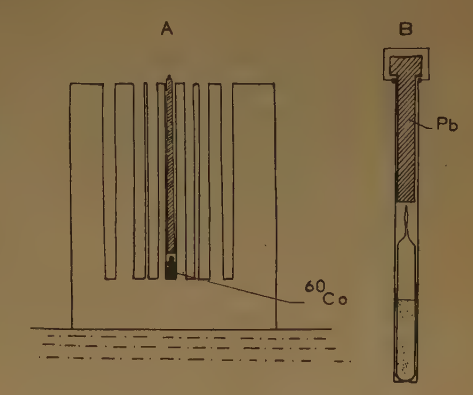


Fig. 3. — Schéma de la source de 90 curies.
A Protection et canaux d'irradiation.
B Détail d'un porte-tube.

Les avantages du dispositif à source fixe sont les suivants :

— Il permet d'irradier un canal donné d'un flux constant, alors qu'avec une source mobile il est difficile de réaliser un montage mécanique simple permettant de placer toujours exactement la source dans des conditions géométriques reproductibles.

— Avec une source fixe, l'irradiation d'un tube dans un canal est continue et indépendante de l'utilisation des autres canaux, alors que dans le cas d'une source mobile l'opérateur interrompt l'irradiation en cours de tous les autres échantillons. Ces interruptions peuvent modifier très notablement la cinétique de l'effet étudié, notamment dans le cas de l'existence d'un effet prolongé.

De très nombreuses irradiations effectuées avec ces deux sources ont montré une bien meilleure reproductibilité des résultats avec le dispositif à source fixe. Cependant le dispositif à source mobile présente l'avantage de pouvoir irradier des récipients de grandes dimensions et d'utiliser des montages volumineux (thermostat, vase Dewar, etc.)

L'absorption des rayons γ du radiocobalt est due uniquement à l'effet COMPTON. La dose absorbée D ne dépend donc que du nombre d'électrons par gramme de milieu irradié et est donnée par la relation :

$$D = (\sigma_a)_e n N h\nu$$

$(\sigma_a)_e$ étant le coefficient de diffusion des photons pour chaque électron.
n le nombre d'électrons par gramme de milieu irradié.
N le nombre de photons incidents.
$h\nu$ l'énergie d'un photon.

Cependant l'énergie absorbée dans les solutions était déterminée à l'aide d'une solution de sulfate ferreux

$5\ 10^{-3}$ M dans H_2SO_4 0,8 N irradiée pendant des temps croissants dans les mêmes conditions géométriques. On sait, en effet, que l'oxydation de Fe^{++} est rigoureusement proportionnelle à la dose absorbée, mais que des traces d'impuretés organiques peuvent augmenter ([29,31c]) considérablement le rendement initial. Cet effet est beaucoup moins marqué pour des solutions relativement concentrées en sulfate ferreux ($5\ 10^{-3}$ et 10^{-2} M). Il est donc recommandé ([28]) d'utiliser le dosimètre ferreux dans ce domaine de concentration, le meilleur critère de la pureté étant l'indépendance du rendement G observé vis-à-vis de la dose absorbée. Certains auteurs ont préconisé ([23, 29, 30]) l'addition de chlorure de sodium pour éliminer l'effet éventuel d'impuretés organiques et ont donné comme critère de pureté de dosimètre ferreux la reproductibilité du rendement observé en présence et en absence de NaCl. Les déterminations de doses absorbées, que nous avons effectuées, ont montré que si NaCl éliminait l'effet de certaines impuretés organiques, il était dangereux de généraliser cette conclusion.

L'accord semble s'être fait maintenant sur la valeur du rendement du dosimètre ferreux irradié aux rayons γ du radiocobalt. D'après les déterminations, les plus dignes de confiance, faites soit par la méthode calorimétrique soit par la méthode d'ionisation, $G_{Fe^{+++}} = 15{,}6$ ([26, 27]).

En adoptant cette valeur, nous avons déterminé que les doses moyennes ont varié entre $1{,}7\ 10^{17}$ et $6{,}4\ 10^{18}$ éV/g/h selon la distance par rapport à la source (*).

III. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

a) Préparation des solutions.

On sait ([29, 31]) que les impuretés, surtout d'origine organique, peuvent modifier les effets chimiques du rayonnement, non seulement sur les solutions ferreuses mais dans de nombreux autres cas. Aussi l'eau servant à la préparation des solutions a été distillée avec le plus grand soin. L'eau monodistillée dans un alambic en acier « inox », était redistillée en milieu permanganate acide. La dernière distillation était effectuée dans des récipients en silice sur baryte. La pureté de l'eau distillée dépend notamment de la hauteur des colonnes de distillation. Celles que nous avons utilisées étaient remplies d'anneaux en pyrex ou de débris de quartz et avaient une hauteur de 40 cm et un diamètre intérieur de 2,5 cm. L'eau ainsi tridistillée avait une conductibilité moyenne de $2\ 10^{-6}$ mho cm^{-1} à 25° C et un pH de 6,0 environ.

Il peut être utile d'irradier préalablement aux rayons X ou γ, selon le conseil de Fricke, l'eau servant à la préparation des solutions afin d'éliminer par radiolyse les traces d'impuretés organiques Cette pré-irradiation devant se faire en solution aérée, il se forme des quantités assez importantes d'eau oxygénée. On détruit cette eau oxygénée soit par photolyse (2 537 Å) soit par irradiation X ou γ en présence d'hydrogène. On sait, en effet ([32]), qu'un excès d'hydrogène accélère considérablement la destruction de H_2O_2.

b) Dégazage des solutions.

De nombreuses méthodes de dégazage des solutions ont été préconisées par divers auteurs ([33]). Une bonne technique de dégazage doit permettre : *a*) d'éliminer tous les gaz dissous; *b*) de ne pas modifier le titre de la solution; *c*) de pouvoir conserver une partie de la solution dégazée comme témoin; *d*) de ne pas introduire d'impuretés dans la solution, notamment du mercure.

La technique de dégazage que nous avons employée consiste après avoir gelé la solution contenue dans un ballon de 300 cm^3 environ par de l'azote liquide, à faire un vide de 10^{-5} mm de mercure au-dessus de la solution. La solution est réchauffée, après avoir isolé le dispositif de dégazage du groupe de pompage, pour permettre aux gaz dissous de passer dans le volume vide au-dessus de la solution. Ces opérations (congelage et réchauffage de la solution sous vide) sont répétées jusqu'à ce que la pression des gaz résiduels, mesurée à l'aide d'une jauge de Pirani, soit égale au vide limite du groupe de pompage. Le nombre de ces opérations dépend de la nature de la solution et varie de 15 (solutions concentrées) (*) à 5 (eau pure ou solutions diluées). La solution dégazée est ensuite versée, par une canalisation latérale au ballon, dans des ampoules jaugées. Enfin chaque ampoule est scellée à l'aide d'un chalumeau à flamme fine. La partie de la solution dégazée restant dans le ballon sert de témoin. Trois pièges à azote liquide, placés sur la canalisation reliant le dispositif de dégazage à la pompe secondaire à vapeur de mercure, éliminent totalement les risques de contamination de la solution par des traces de mercure. De nombreuses analyses des gaz résiduels ont montré qu'il restait moins de 10^{-7} mol d'oxygène par litre dans les solutions ainsi dégazées.

(*) On donnera toujours les concentrations en 10^{16} mol/cm^3 et les doses absorbées en 10^{18}eV/g, de facon à calculer immédiatement G.

(*) Pour dégazer les solutions concentrées, il serait avantageux d'éliminer préalablement la plus grande partie de l'oxygène dissous par barbotage d'azote purifié.

c) Analyse des gaz produits.

L'irradiation de solutions aqueuses produit généralement de l'hydrogène, de l'oxygène et quelquefois du gaz carbonique. Le volume total de ces gaz peut varier depuis quelques mm^3 à quelques centaines de mm^3 à la pression atmosphérique, selon la dose absorbée, le volume de la solution et la nature du corps dissous. Les méthodes utilisant des absorbeurs chimiques type « Orsat » ne conviennent nullement pour analyser de si faibles quantités de gaz. Les méthodes généralement employées sont basées soit sur la séparation de l'hydrogène par diffusion à travers le palladium sous faible pression, soit sur la combustion de l'hydrogène en présence d'oxygène. Le principe de l'appareil utilisé, précédemment décrit ([34]), repose sur la diffusion de l'hydrogène à travers un tube de palladium chauffé par un four à une température voisine de 300° C. Nous avons modifié le dispositif habituel de chauffage par résistance interne en construisant un four chauffé *extérieurement* par une résistance étalonnée. Ce four extérieur permet d'éviter toute combustion possible des gaz analysés sur la résistance de chauffage. Des expériences ont montré que si on prend la précaution de ne jamais porter le palladium à une température supérieure à 350° C environ et de condenser toutes les vapeurs de mercure, de façon à éviter que celles-ci soient en contact avec le palladium, il ne se produit sur celui-ci aucune recombinaison des gaz. De nombreux essais effectués avec cet analyseur sur des mélanges de volumes d'hydrogène et d'oxygène connus ont montré que la quantité d'hydrogène déterminée par diffusion à travers le palladium correspondait toujours à celle introduite dans l'appareil.

L'analyse d'un mélange ternaire d'hydrogène, d'oxygène et de gaz carbonique est réalisée de la façon suivante : l'ampoule irradiée contenant les gaz à analyser et présentant une pointe assez fragile est introduite dans un tube muni d'un rodage dans lequel on fait un vide aussi poussé que possible par l'intermédiaire d'un groupe de pompage indépendant de l'analyseur (figure 4). Après s'être assuré à l'aide d'une jauge de Mc Leod que tout l'appareil est bien dégazé, on brise la pointe de l'ampoule à l'aide d'une masselotte en fer doux actionnée par un petit aimant. Cette masselotte doit être enrobée de pyrex de façon à éviter une production d'hydrogène due à des projections de la solution acide sur le fer. La vapeur d'eau est condensée dans un premier piège par un mélange acétone-neige carbonique, le gaz carbonique étant éventuellement condensé dans un second piège à azote liquide dont on peut faire varier la température à l'aide d'une résistance étalonnée entre — 196° et 0° C. On mesure alors le volume total des gaz non condensables ($H_2 + O_2$) à l'aide de la jauge de Mc Leod qui doit être préalablement étalonnée. On refoule ensuite ces gaz, par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, dans la partie de l'appareil contenant le four à palladium. On chauffe le four et on détermine la quantité d'hydrogène, par des mesures à la jauge de Mc Leod, répétées jusqu'à ce que le volume de gaz pouvant diffuser à travers le palladium soit constant. On peut s'assurer que l'oxygène ne s'est pas combiné sur le palladium en mesurant de nouveau le volume total des gaz non condensables. En réchauffant le piège à température variable vers — 60° C environ, on détermine la quantité de gaz carbonique.

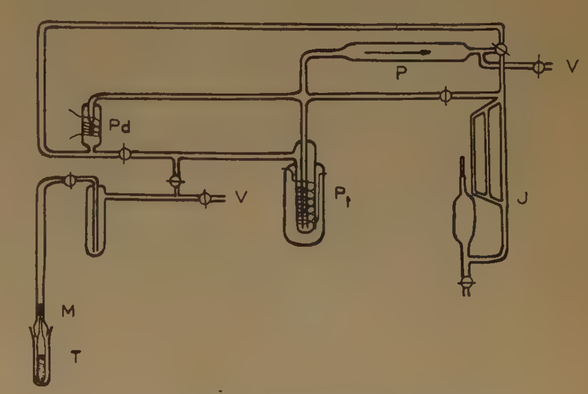


Fig. 4. — Schéma du microanalyseur de gaz.

T Tube contenant les gaz à analyser.
M Masselotte en fer doux.
V Vide secondaire.
Pd Four à palladium.
P_t Piège à température variable.
P Pompe de circulation.
J Jauge de Mc Leod.

Certaines analyses de gaz ont été réalisées avec des solutions irradiées contenant une quantité initialement déterminée d'oxygène dissous. Dans ces cas, la solution préalablement dégazée dans le dispositif habituel, était mise en contact avec une quantité calculée d'oxygène. La solution était versée dans des ampoules jaugées, présentant au niveau du trait de jauge un étirement capillaire. Chaque ampoule était alors scellée à quelques millimètres du niveau du liquide. Le volume de la bulle de gaz était de cette manière toujours inférieur à 0,04 cm^3. L'analyse des gaz d'une ampoule témoin permettait de connaître la quantité totale d'oxygène contenue dans chaque ampoule avec une approximation de l'ordre de 5 %. L'analyse des gaz se trouvant dans l'ampoule après irradiation permettait de déterminer les quantités d'oxygène consommé et d'hydrogène formé au cours de l'irradiation.

Un critère satisfaisant du bon fonctionnement du microanalyseur de gaz et de la technique de dégazage consiste à irradier aux rayons γ de ^{60}Co une solution acide de sel de Mohr préalablement dégazée. On sait que seul de l'hydrogène doit être produit ([33 b])

avec un rendement qui doit être exactement égal à la moitié du rendement en fer ferreux oxydé.

VI. ÉTUDE DE L'EFFET DIRECT SUR LES SOLUTIONS CONCENTRÉES D'ACIDE PERCHLORIQUE

Dans le choix d'un système pour une étude précise de l'effet direct du rayonnement en solution, nous avons été guidés par deux considérations :

a) L'effet direct doit être le moins possible masqué par les effets indirects.

b) Tous les composés formés doivent être déterminés avec précision, de façon à pouvoir établir le bilan total des réaction induites par le rayonnement.

Parmi les systèmes signalés jusqu'ici (tableau I), l'acide perchlorique nous a semblé répondre à ces deux conditions. En effet, des expériences préliminaires ont montré d'une part que l'irradiation de solutions concentrées d'acide perchlorique par les rayons γ du radiocobalt produisait en absence d'oxygène, outre des ions chlorates signalés par MILLING, STEIN et WEISS ([7]), des ions chlorures, de l'oxygène, ainsi que du chlore dans certaines conditions et que, d'autre part, aucun de ces produits n'était décelable lors d'irradiations de solutions diluées ($HClO_4$ 10^{-3} et 10^{-2} M).

Nous avons utilisé pour cette étude les deux sources de radiocobalt précédemment décrites. Nous avons vu que, pour les rayons γ émis par de telles sources, la dose absorbée en solution ne dépend que du nombre n d'électrons par gramme de milieu irradié. On peut calculer que pour le dosimètre ferreux (Fe^{++} 5 10^{-3} M dans H_2SO_4 0,8 N) le nombre d'électrons n_d est égal à 3,30 10^{23}, alors que, par exemple, pour des solutions $HClO_4$ 8 M, $n_s = 3{,}17\ 10^{23}$. On a donc tenu compte de la variation du rapport $\frac{n_s}{n_d}$ pour la détermination précise de la dose absorbée par gramme de solution irradiée.

Les solutions étaient préparées par dilution soit d'acide perchlorique R P Prolabo à 65% ($d = 1{,}615$), soit de perchlorate de sodium pur cristallisé (Prolabo), dans de l'eau tridistillée. Les irradiations en absence d'air étaient effectuées, selon la méthode décrite au chapitre II, dans des ampoules jaugées contenant 5 ou 10 grammes de solution.

a) Dosages des produits formés.

Chlorate. — Les chlorates oxydent à chaud et en milieu acide les ions ferreux selon la réaction :

$$ClO_3^- + 6Fe^{++} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{+++} + 3H_2O$$

A 80° C, la réaction est complète en 15 minutes en présence de Cd^{++} qui catalyse cette oxydation. A la prise d'essai on ajoute une solution titrée de sel de mohr dans H_2SO_4 0,8 N et 0,5 cm³ d'une solution $Cd\,SO_4$ à 0,1 %. L'excès d'ions ferreux est dosé ensuite par cérimétrie. Les perchlorates et les chlorures ne gênent pas, mais il faut avoir soin de décomposer l'eau oxygénée qui peut se trouver dans la prise d'essai.

Chlorure. — Les chlorures sont dosés par potentiométrie avec $AgNO_3$. L'électrode de mesure est constituée par un fil d'argent de 1 mm de diamètre. La courbe de la variation de potentiel avec la quantité de $AgNO_3$ ajoutée présente encore un point d'inflexion net et correct pour une prise d'essai ne contenant que 4 10^{16} ions Cl^-.

Eau oxygénée. — L'eau oxygénée formée est déterminée par cérimétrie en utilisant la phénantroline ferreuse comme indicateur. Les perchlorates, les chlorates et les chlorures n'interfèrent pas dans ce dosage.

Chlore. — Le chlore dissous est dosé par spectrophotométrie à l'aide de l'orthotolidine ([35]). La forme oxydée de ce réactif est jaune et cette coloration, stable pendant 30 minutes est très sensible. A 435 mμ, $\varepsilon = 23\ 200$. Le bioxyde de chlore donne la même réaction.

Analyse de gaz. — L'analyse des gaz produits lors d'irradiations de solutions concentrées présente toujours des difficultés. Dans les solutions concentrées de perchlorate de sodium, dans lesquelles les gaz, notamment l'oxygène, restent facilement occlus, il était pratiquement impossible d'extraire, afin de les analyser, la totalité des gaz produits lors d'irradiations d'ampoules contenant 10 grammes de solution. Aussi, ces expériences ont été conduites de la façon suivante : deux ampoules identiques, contenant chacune 5 grammes de solution, étaient irradiées simultanément. Les dosages de l'eau oxygénée, des chlorures et des chlorates étaient effectués sur la première ampoule. Les gaz formés étaient déterminés dans la seconde ampoule, à l'aide de l'appareil décrit dans le chapitre II, en distillant la solution de manière à être certain que tous les gaz étaient bien libérés.

b) Résultats expérimentaux.

1. — *Irradiation d'acide perchlorique en absence d'air.*

L'irradiation de solution dégazées d'acide perchlorique produit des chlorates et des chlorures. La formation de ces deux corps est proportionnelle à la dose absorbée. La figure 5 donne, à titre d'exemple,

les quantités de chlorate et de chlorure formés dans $HClO_4$ 1,1 et 3,4 M pour des doses croissantes.

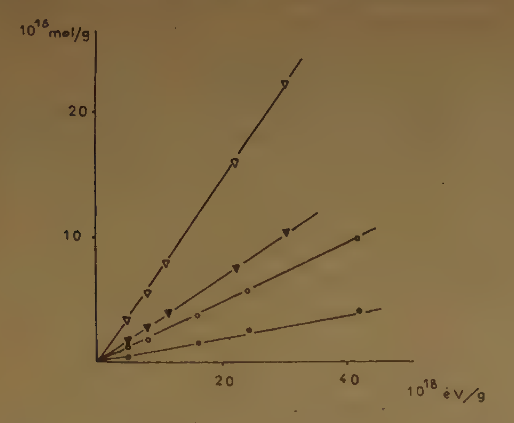


Fig. 5. — Formation de chlorure et de chlorate en absence d'air dans $HClO_4$ 1,1 M ● Cl^- ○ ClO_3^- et dans $HClO_4$ 3,4 M ▼Cl^- ▽ClO_3^-.

Bien que lors d'irradiation d'eau pure ou de H_2SO_4 0,8 N, il ne soit pas possible de déceler de l'eau oxygénée même avec une méthode aussi sensible que la libération d'iode à partir de l'iodure de potassium, il se forme des quantités importantes d'eau oxygénée dans des solutions concentrées d'acide perchlorique dégazées. Comme on le voit sur la figure 6, la formation d'eau oxygénée est initialement très faible sinon nulle et ce n'est que pour des doses comprises entre 2 et 4 10^{18} éV/g que la formation de H_2O_2 devient importante et proportionnelle à la dose absorbée.

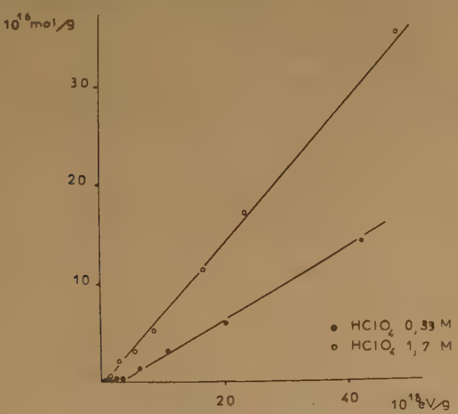


Fig. 6. — Formation de H_2O_2 dans $HClO_4$ 0,33 et 1,7 M en absence d'oxygène.

L'analyse des gaz formés lors de l'irradiation a montré que la production d'hydrogène et d'oxygène était également proportionnelle à la dose absorbée. La formation d'hydrogène dans $HClO_4$ 1,7 M est représentée sur la figure 7. Aucune trace de composés chlorés volatils (Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7) n'a pu être décelée lors d'irradiation de solution perchlorique 1,1 et 2,5 M.

Les rendements en chlorate ($G_{ClO_3^-}$) et en chlorure (G_{Cl^-}) sont proportionnels à la concentration

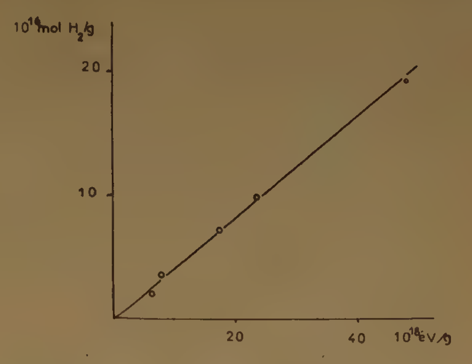


Fig. 7. — Formation de H_2 dans $HClO_4$ 1,7 M en absence d'oxygène.

en acide perchlorique pour des valeurs inférieures à 4 M. Pour des concentrations supérieures les résultats sont beaucoup moins reproductibles, mais on peut néanmoins affirmer que les rendements de ces deux corps diminuent avec l'augmentation de la concentration en $HClO_4$. D'autre part des traces de chlore et de bioxyde de chlore sont décelées lors de l'irradiation de $HClO_4$ 5,9 M et la formation de ces deux gaz correspond à un rendement d'environ 1 molécule par 100 éV dans $HClO_4$ 8,4 M. La variation des rendements en eau oxygénée ($G_{H_2O_2}$) et en hydro-

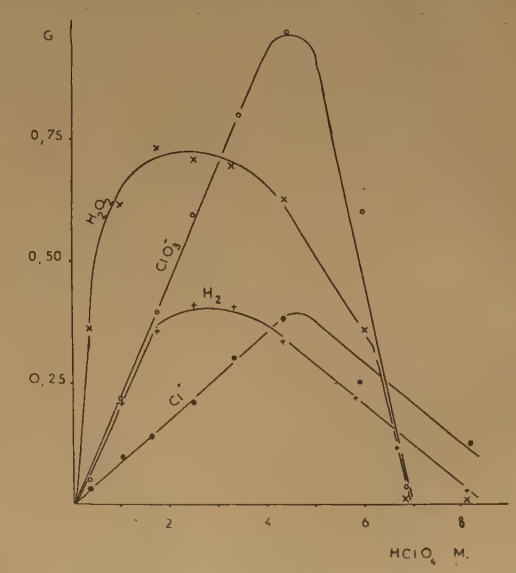


Fig. 8. — Action de la concentration de $HClO_4$ sur le rendement des divers composés formés en absence d'oxygène. ○ ClO_3^- ● Cl^- ✕ H_2O_2 + H_2.

gène (G_{H_2}) en fonction de la concentration de $HClO_4$ présente la même allure. La figure 8 indique les rendements $G_{ClO_3^-}$, G_{Cl^-}, $G_{H_2O_2}$, G_{H_2} pour les différentes concentrations d'acide perchlorique étudiées.

2. — *Irradiation d'acide perchlorique en présence d'air.*

La formation de chlorate et de chlorure n'est pas modifiée par la présence d'air. Les rendements de ces deux corps en fonction de la concentration d'acide perchlorique sont donnés sur la figure 9. Les deux courbes sont tracées d'après les résultats obtenus en solutions dégazées, les points représentent les valeurs observées en présence d'air.

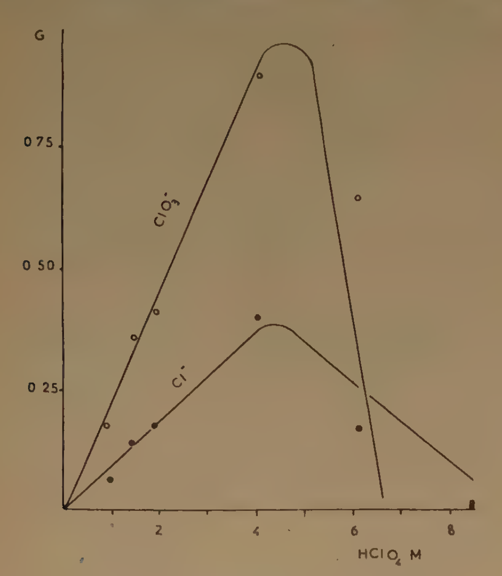


Fig. 9. — Action de la concentration de $HClO_4$ sur le rendement $GClO_3^-$ et GCl^- en présence d'oxygène.

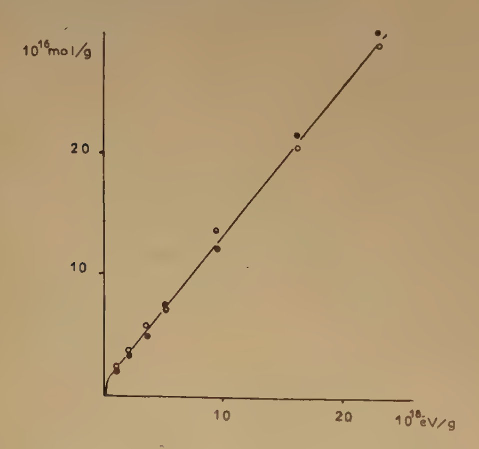


Fig. 10. — Formation de H_2O_2 dans $HClO_4$ 0,33 et 3,4 M en présence d'oxygène.
○ 0,33 M ● 3,4 M.

Des quantités importantes de chlore et de bioxyde de chlore sont décelées lors de l'irradiation de solution 8,4 M en acide perchlorique.

La production d'eau oxygénée dans les solutions de concentrations inférieures à 4 M est équivalente à celle qui est formée dans l'acide sulfurique 0,8 N. Le rendement initial (G_i = 2,2 environ) baisse rapidement, mais ensuite la formation est sensiblement proportionnelle à la dose absorbée (figure 10). Pour des concentrations supérieures à 4 M, $G_{H_2O_2}$ est beaucoup plus faible et devient même nul pour $HClO_4$ 8,4 M.

3. — *Irradiation de perchlorate de sodium en présence et en absence d'air.*

Des solutions de perchlorate de sodium ont été également irradiées par les rayons γ de ^{60}Co. Le pH de ces solutions a varié de 5,4 à 4,6 pour des concentrations comprises entre 1 et 8 M.

En solution dégazée ou en présence d'air, des ions chlorates et chlorures sont formés proportionnellement à la dose absorbée et à la concentration de perchlorate de sodium. Les valeurs des rendements de ces deux composés sont analogues à celles observées en solution d'acide perchlorique. Mais alors que $G_{ClO_3^-}$ et G_{Cl^-} diminuent avec l'augmentation de la concentration en milieu acide pour des valeurs de celle-ci supérieures à 4 M, ces rendements sont toujours proportionnels à la concentration de perchlorate même dans le cas d'irradiation de solution de perchlorate de sodium 8 M (figure 11). Aucune trace de chlore et de bioxyde de chlore, d'anhydride hypochloreux et perchlorique n'a pu être décelée même lors de fortes irradiations (100 10^{18} éV/g) dans $NaClO_4$ 8 M.

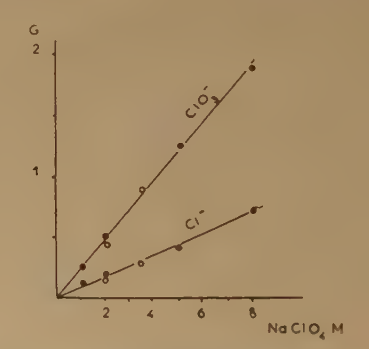


Fig. 11. — Action de la concentration de $NaClO_4$ sur les rendements $GClO_3^-$ et GCl^-.

En absence d'air les rendements en eau oxygénée et en hydrogène sont peu reproductibles, mais toujours très faibles et indépendants de la concentration de $NaClO_4$. Par contre, de l'oxygène est formé proportionnellement à la concentration initiale de perchlorate de sodium.

En présence d'air, le rendement initial en eau oxygénée est identique à celui observé en milieu acide sulfurique. Ensuite cette formation n'est jamais

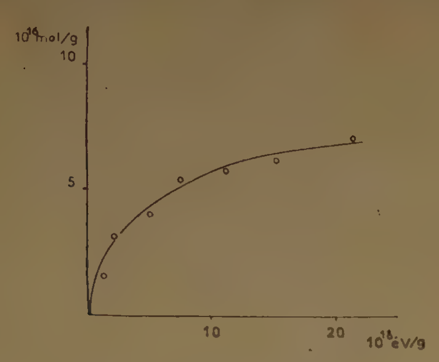


Fig. 12. — Formation de H_2O_2 dans $NaClO_4$ 2 M en présence d'oxygène (pH = 5,1).

proportionnelle à la dose absorbée et la quantité totale d'eau oxygénée tend vers un état stationnaire correspondant à une concentration 10^{-4} M environ (figure 12).

c) Discussion.

La formation de chlorate et de chlorure dans les solutions concentrées d'acide perchlorique ou de perchlorate de sodium est probablement due à l'action directe du rayonnement sur les ions perchlorates selon les réactions :

$$ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_3^- + O \quad (1)$$
$$ClO_4^- \rightsquigarrow Cl^- + 4O \quad (2)$$

La décomposition des ions perchlorates par effet direct est confirmée par les résultats expérimentaux suivants :

a) Les rendements de chlorate et de chlorure sont proportionnels à la concentration de la solution irradiée.

b) La formation de ces deux composés est indépendante de la présence d'oxygène dans la solution irradiée.

c) L'irradiation de solutions dégazées ou aérées d'acide perchlorique 2,4 M et gelées à l'aide d'un mélange acétone neige carbonique à — 80° C environ produisait ClO_3^- et Cl^- avec des rendements équivalents à ceux observés lors d'irradiation à 20° C. Les réactions induites par le rayonnement, attribuées à un effet indirect et qui ont été étudiées en solution gelée ($FeSO_4$ [30]), IK [6]; AsO_2^-[8] sont toujours nettement ralenties à l'état solide, la diffusion des radicaux formés, lors de la radiolyse de l'eau, étant considérablement diminuée dans la glace. Le fait que les rendements de chlorate et de chlorure sont identiques en solution gelée à ceux observés à l'état liquide est ainsi un critère excellent d'effet direct.

En absence d'air la formation d'hydrogène moléculaire en solution d'acide perchlorique est due à la décomposition du solvant, qui selon Allen serait représentée par :

$$H_2O \rightsquigarrow H + OH$$
$$2H_2O \rightsquigarrow H_2 + H_2O_2 \quad (3)$$

L'hydrogène ainsi produit est protégé de la réaction de décomposition

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \quad (4)$$

par les ions Cl^- formés. Allen [37] et Sworski [38] admettent, en effet, que les ions chlorures peuvent réagir en milieu acide avec les radicaux formés selon les réactions

$$Cl^- + OH + H^+ \rightarrow Cl + H_2O \quad (5)$$
$$Cl + H \rightarrow Cl^- + H^+ \quad (6)$$

et protéger ainsi les produits moléculaires formés par la réaction 3. Mme Koulkés a confirmé [39] cette hypothèse en étudiant la formation d'hydrogène et d'eau oxygénée lors d'irradiations de solutions chlorhydriques dégazées.

Une partie de l'eau oxygénée formée dans les solutions perchloriques est également due à la réaction 3 et est également protégée de ses réactions de décomposition

$$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O \quad (7)$$
$$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O \quad (8)$$

par les réactions 5 et 6. La production d'eau oxygénée est initialement nulle (fig. 6) du fait que le protecteur Cl^- n'est pas présent initialement, mais est formé par la décomposition de l'acide perchlorique au cours de l'irradiation (réaction 2).

Toutefois les rendements en eau oxygénée en milieu acide dégazé sont nettement supérieurs à ceux d'hydrogène. Il est, en effet, probable que les atomes d'oxygène produits par les réactions 1 et 2 sont capables de former soit de l'eau oxygénée soit de l'oxygène moléculaire.

Il est possible d'expliquer cette formation de H_2O_2 par deux mécanismes :

a) Lors de la décomposition d'un ion perchlorate une molécule d'eau environnante peut réagir directement avec un atome d'oxygène ainsi produit et former une molécule d'eau oxygénée :

$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2 \quad (9)$$

Le bilan de la décomposition de l'acide perchlorique est alors défini par la relation :

$$1/2G_{ClO_3^-} + 2G_{Cl^-} = G_{O_2} + 1/2(G_{H_2O_2} - G_{H_2}) \quad (10)$$

si on admet que les formations « moléculaires » de l'hydrogène et de l'eau oxygénée sont équivalentes.

b) Les atomes d'oxygène formés par les réactions 1 et 2 se recombinent en molécules qui réagissent alors avec les atomes H selon le mécanisme

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \quad (11)$$
$$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2 \quad (12)$$

Mais il est nécessaire alors d'admettre avec ALLEN [40] que la production d'atomes H est supérieure à celle des radicaux OH du fait de la réaction

$$2H_2O \rightsquigarrow 2H + H_2O_2 \quad (13)$$

sinon la formation d'atomes de chlore (réaction 5) ne serait plus totalement compensée par la réaction 6 et la protection de H_2 et de H_2O_2 ne serait plus efficace. Le bilan de décomposition serait dans ce cas :

$$1/2G_{ClO_3^-} + 2G_{Cl^-} = G_{O_2} + G_{H_2O_2} - (G_3 + G_{13}) \quad (14)$$

La production totale d'eau oxygénée serait alors donnée par la relation :

$$G_{H_2O_2} = G_3 + 2G_{13} \quad (15)$$

si la quantité d'oxygène formée par décomposition des ions perchloriques était suffisante pour que tous les atomes H produits par la réaction 13 soient capables de donner de l'eau oxygénée selon 11 et 12. Il est probable, que dans nos expériences, de telles conditions ne sont pas observées et qu'une partie de l'eau oxygénée est décomposée selon la réaction inverse :

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O \quad (16)$$

Cependant la fraction de la réaction 13 produisant effectivement de l'eau oxygénée sera égale à $1/2 (G_{H_2O_2} - G_3)$ et le bilan de décomposition des ions perchlorates sera :

$$1/2G_{ClO_3^-} + 2G_{Cl^-} = G_{O_2} + 1/2(G_{H_2O_2} - G_3) \quad (17)$$

relation identique à 10, le rendement d'hydrogène observé correspondant à la valeur de G_3.

Il n'est donc pas possible de choisir lequel des deux mécanismes est responsable de la formation d'eau oxygénée.

Le tableau IV donne les rendements moyens observés lors de la radiolyse de solutions dégazées d'acide perchlorique et le bilan calculé d'après la relation 10. On note toujours un léger déficit en oxygène qui est probablement dû à la difficulté d'extraire tous les gaz dissous dans de telles solutions concentrées.

La formation de chlore et de bioxyde de chlore observée en solution d'acide perchlorique de concentration supérieure à 4,2 M est due à la réaction secondaire :

$$2ClO_3^- + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O \quad (18)$$

Cette réaction est accélérée par les ions H^+. Ainsi nous avons déterminé que la réaction entre chlorate et chlorure 10^{-3} M est immédiate en milieu perchlorique 8,4 M, alors qu'elle demande plusieurs dizaines d'heures pour être complète dans $HClO_4$ 4,2 M et a une vitesse pratiquement nulle dans $HClO_4$ 1,1 M.

La diminution des rendements en eau oxygénée et en hydrogène (voir fig. 8) est imputable à des réactions de décomposition de ces produits par le chlore et le bioxyde de chlore et à la disparition du protecteur Cl^- (réaction 15).

Nos mesures ont montré d'autre part, qu'en milieu neutre, les rendements en hydrogène et en eau oxygénée sont pratiquement négligeables. D'après SWORSKI [38] et Mme KOULKÈS la protection de ces composés par les ions chlorures selon les réactions 5 et 6 n'a pas lieu en milieu neutre. Le bilan de décomposition est donc donné par :

$$1/2G_{ClO_3^-} + 2G_{Cl^-} = G_{O_2} \quad (19)$$

TABLEAU IV

$HClO_4$M	$G_{H_2O_2}$	G_{Cl^-}	$G_{ClO_3^-}$	G_{H_2}	G_{O_2}	G_{Cl_2}	$G_{O_2} + 1/2 (G_{H_2O_2} - G_{H_2})$	$1/2G_{ClO_3^-} + 2G_{Cl^-}$
0	0	—	—	0,01	0,002	—	—	—
10^{-3}	0	0	0	0,01	0,005	—	—	—
10^{-3}	0	0	0	0,02	0,003	—	—	—
0,335	0,35	0,03	0,05	0,12	0,02	0	0,13	0,075
1,1	0,66	0,10	0,21	0,29	0,05	0	0,23	0,305
1,7	0,74	0,14	0,35	0,37	0,1	0	0,285	0,45
2,5	0,72	0,21	0,58	0,36	0,4	0	0,58	0,71
3,4	0,70	0,30	0,80	0,32	0,8	0	1,0	1,0
4,2	0,63	0,37	0,97	0,30	0,9	0	1,06	1,22
5,9	0,37	0,24	0,60	0,22	0,9	traces		
6,4	0	0,18	0,05	0,05	1,0	0,7		
8,4	0	0,12	0,02	0,0	1,2	1,1		

Le tableau V indique les rendements moyens observés en absence d'air pour les différentes concentrations de perchlorate de sodium étudiées. On voit que le rendement en oxygène est sensiblement équivalent à 1/2 G_{ClO_3} + 2 G_{Cl^-}.

TABLEAU V

$NaClO_4$ M	pH	$G_{H_2O_2}$	G_{Cl^-}	$G_{ClO_3^-}$	G_{H_2}	G_{O_2}	$1/2 G_{Cl_3O^-} + 2 G_{Cl^-}$
1	5,4	0,01	0,10	0,24	0,04	0,24	0,27
2	5,1	0,03	0,20	0,45	0,1	0,59	0,625
5	4,8	0,04	0,43	1,20	0,02	1,39	1,39
8	4,6	0	0,63	1,79	0	2,1	2,16

2. — *Energie utilisée pour la décomposition d'un ion perchlorate.*

Comme l'énergie absorbée dépend uniquement du nombre d'électrons présents dans la solution irradiée, la fraction de l'énergie absorbée directement par les ions ClO_4^- est fonction du rapport $\frac{nClO_4^-}{n_s}$, (n_s étant le nombre d'électrons par gramme de solu-perchlorique; n_{ClO_4} étant le nombre d'électrons des ions ClO_4^- présents par gramme de cette même solution). Par exemple pour $HClO_4$ 2M, $n_s = 3{,}375\ 10^{23}$ et $nClO_4^- = 0{,}525\ 10^{23}$. Pour une énergie totale de 100 éV cédée à la solution $HClO_4$ 2M, l'énergie absorbée directement par les ions ClO_4^- dans cette solution est

$$100 \times \frac{0{,}525\ 10^{23}}{3{,}275\ 10^{23}} = 16 \text{ éV}.$$

Les rendements moyens observés dans $HClO_4$ et $NaClO_4$ 2 M sont $GClO_3^- = 0{,}47$ et $GCl^- = 0{,}18$ (voir fig. 8 et 11). Donc pour une énergie de 26 éV absorbée par les ions ClO_4^- le nombre total d'ions décomposés sera égal à :

$$0{,}47 + 0{,}18 = 0{,}65$$

La formation de chlorate et de chlorure étant proportionnelle à la concentration de ClO_4^-, on peut donc en conclure que, dans nos expériences, 24,7 éV sont nécessaires pour décomposer un ion ClO_4^-.

Il est intéressant de noter que cette valeur est sensiblement égale à celle admise ([32, 40, 41]) pour la décomposition en milieu neutre d'une molécule d'eau sous l'action des rayons X et γ.

HEAL ([42]), en irradiant des cristaux de perchlorate de potassium avec des rayons X, a déterminé qu'une énergie de 19 éV était nécessaire pour décomposer un ion ClO_4^- dans ces conditions. Il est difficile d'attribuer une signification réelle à la différence entre les valeurs trouvées en solution aqueuse et à l'état solide. Notons toutefois que l'énergie absorbée par les ions perchlorates lors d'irradiations de perchlorate de potassium était due dans les expériences de HEAL à des photoélectrons d'énergie maximum égale à 25 KéV environ, alors que, dans les nôtres, les électrons Compton responsables des effets observés ont une énergie moyenne de 600 KéV.

3. — *Mécanisme de décomposition des ions perchlorate.*

Il est difficile dans l'état actuel de nos connaissances, de donner un mécanisme précis pour la décomposition des ions perchlorates par les rayons γ.

Cependant on peut penser que les électrons, résultant de l'absorption primaire des rayons γ, peuvent arracher un électron à l'ion ClO_4^-

$$ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_4 + e \qquad (20)$$

ou simplement exciter cet ion sans éjection d'un électron

$$ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_4^{-*} \qquad (21)$$

La réaction 20 conduit à la formation de ClO_4. Un tel édifice moléculaire est certainement très instable. Sa décomposition conduirait très probablement à la formation de divers composés chlorés. Nos expériences ayant montré que des ions chlorates et chlorures sont seulement produits sous l'action du rayonnement, il faut penser que la décomposition des ions perchlorates n'a pas lieu par l'intermédiaire d'un tel composé.

WOLSBERT et HELMHOLZ ([43]) ont calculé que la valeur théorique du premier potentiel d'ionisation de l'ion perchlorate est de 10 éV d'après l'énergie de la plus haute orbitale occupée dans l'état fondamental. L'énergie de la liaison Cl-O est évaluée par différents auteurs ([44, 45]) à environ 2 éV. Il est donc probable que les électrons secondaires seront capables

de briser une des liaisons Cl-O, plutôt que d'arracher un électron à l'ion perchlorate

$$ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_3^- + O \qquad (1)$$

Les expériences montrent que probablement les chlorures sont formés simultanément avec les chlorates. Il est beaucoup plus difficile de comprendre le mécanisme intime de cette formation. Cependant elle peut être due à l'absorption, par certains ions perchlorates, à la suite d'un choc direct, d'une énergie suffisante pour permettre la rupture de toutes les liaisons Cl-O.

La bibliographie paraîtra avec la 2[e] partie de ce travail.

N° 94. — ACTIONS DIRECTES ET INDIRECTES DES RADIATIONS IONISANTES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES

II. — Étude de l'action indirecte sur l'acide phosphoreux.

par Maurice COTTIN

[*Institut du Radium. Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 11.7.1956.)

SOMMAIRE

On a étudié l'action indirecte des rayons X de 10 KéV, des rayons γ de ^{60}Co et des rayons α du polonium sur les solutions diluées d'acide phosphoreux et de phosphite de sodium.

Les ions phosphoreux sont totalement oxydés alors que l'on n'observe jamais la réduction des ions phosphoriques.

Le rendement d'oxydation des ions phosphoreux en solution dégazée et sous l'action des rayons X et γ dépend de la concentration initiale et du pH. La formation d'hydrogène est toujours équivalente à celle de phosphate formé. En présence d'air, les rendements élevés observés impliquent un mécanisme de réactions en chaîne : les rendements observés permettent de déterminer que l'énergie utilisée pour décomposer une molécule d'eau par les rayons X et γ est de 27 éV à pH 4,3 et de 24 éV dans l'acide sulfurique 0,8 N.

Les rayons α en absence d'air, oxydent l'acide phosphoreux avec un rendement beaucoup plus faible que dans le cas des rayons X et γ. On observe également la production d'eau oxygénée dans les solutions diluées, mais la somme des rendements en eau oxygénée et en acide phosphorique est constante. Les rendements élevés en présence d'air sont également dus à un mécanisme de réactions en chaîne.

Les nombreux travaux consacrés [3] à l'étude des modifications chimiques provoquées par effet indirect des rayonnements ionisants ont montré la difficulté de connaître le mécanisme de la radiolyse de l'eau et le rôle précis que jouent les radicaux libres dans les transformations chimiques observées sur les corps dissous.

A la suite du travail effectué [8] dans notre laboratoire sur l'effet des rayonnements sur le système arsenite-arseniate, nous avons été amenés à étudier le comportement du système phosphite-phosphate, chimiquement apparenté au premier. Toutefois ces deux systèmes présentent une nette différence de comportement vis-à-vis de l'eau oxygénée : alors que les arsenites sont oxydés par ce composé, les phosphites ne réagissent pratiquement pas avec de faibles quantités d'eau oxygénée, analogues à celles produites lors de la radiolyse de l'eau.

Nous allons exposer les résultats expérimentaux obtenus en irradiant des solutions de phosphite de sodium ou d'acide phosphoreux par des rayons X de 10 KéV, des rayons γ du radiocobalt et les rayons α du polonium dissous.

Les solutions étaient préparées par dilution dans l'eau tridistillée soit de phosphite de sodium pur cristallisé Prolabo (Na_2HPO_3, 5 H_2O), soit d'acide phosphoreux pur cristallisé Hopkin et Williams (H_3PO_3).

I. MÉTHODES ANALYTIQUES

Phosphate. — La réduction du phosphomolybdate en bleu de molybdène est la méthode la plus couramment employée pour la micro-détermination de l'ion phosphorique. Cependant le réducteur utilisé et le sel employé comme tampon varient dans les différentes méthodes décrites [46]. Nous avons choisi comme réducteur le chlorure stanneux en solution tamponnée par le sulfite de sodium.

A la prise d'essai, on ajoutait, dans une fiole jaugée de 10 cm³, 2 cm³ d'une solution chlorydrique de molybdate d'ammonium à 1,5 % et 1 cm³ de sulfite de sodium à 6 %. On complétait à 9 cm³ environ par de l'eau bidistillée et on formait le bleu de molybdène par addition de 1 cm³ d'une solution de chlorure stanneux fraîchement préparée en diluant 1 cm³ d'une solution chlorydrique de $SnCl^2$ à 20 % dans 300 cm³ d'eau bidistillée.

La coloration ainsi développée, stable pendant plusieurs heures, était mesurée à 730 mµ à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam. Dans ces conditions, la loi de Beer a été vérifiée pour des concentrations en phosphate inférieures ou égales à 8 10^{-4} M. La stabilité de la coloration est beaucoup influencée par le pH. Les meilleures conditions sont réalisées

à pH 1 environ, aussi lorsque la prise d'essai était acide ou basique, elle devait être préalablement neutralisée avant d'ajouter les divers réactifs. Dans ces conditions, le coefficient d'extinction est à 20° C, $\varepsilon = 1\ 960$.

De petites quantités d'eau oxygénée et le phosphite présent dans la prise d'essai n'altèrent pas la précision de ce dosage.

Phosphite. — Le dosage de micro-quantités de l'ion phosphoreux a été mis au point par Mme VERMEIL (47). L'ion phosphoreux est oxydé par l'iode en milieu tamponné (acide borique-ammoniaque) à pH 8,5. La réaction est complète en 30 minutes. L'excès d'iode est mesuré par spectrophotométrie de l'ion I_3^- à 352 mμ ($\varepsilon = 13\ 510$ à 20° C) en milieu légèrement acide (pH compris entre 2 et 4). De nombreux oxydants peuvent interférer et l'eau oxygénée doit être préalablement détruite dans la prise d'essai. Dans un grand nombre d'expériences, la quantité de phosphate formé correspondait toujours à la quantité de phosphite décomposé, aussi nous nous sommes contentés, le plus souvent, de déterminer le phosphate formé, méthode plus rapide et plus précise.

Eau oxygénée. — Les quantités d'eau oxygénée étaient déterminées par cérimétrie en utilisant la phénantroline ferreuse comme indicateur. Les dosages sur les solutions témoins ont montré que les phosphites ne réagissent pratiquement pas avec le sulfate cérique pendant la durée de ce dosage.

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Une étude préliminaire (48), faite en collaboration avec M. HAÏSSINSKY, a montré qu'en présence et en absence d'air, le phosphite est oxydé en phosphate

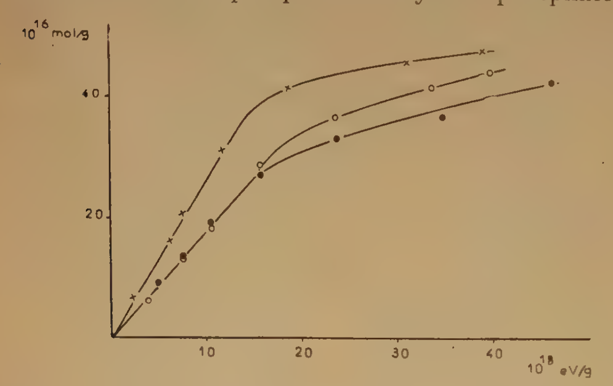


Fig. 13 Formation de $H_2PO_4^-$ dans H_3PO_3 8 10^{-4} M. Rayons X de 10 KéV.
× pH 3,3, ○ pH 7,7, ● pH 10,8

aussi bien sous l'action des rayons X ou γ que des rayons α. Pour des doses d'irradiations suffisantes, cette oxydation est totale alors que les phosphates ne sont jamais réduits.

a) Action des rayons X ou γ.

1. — *Irradiations en absence d'air.*

Le rendement d'oxydation du phosphite, en solution dégazée, reste sensiblement indépendant de la dose jusqu'à des valeurs de celle-ci d'autant plus élevées que l'acidité est plus forte (fig. 13). Les quantités d'hydrogène formé sont toujours équivalentes à celles de phosphite oxydé (fig. 14), alors que la for-

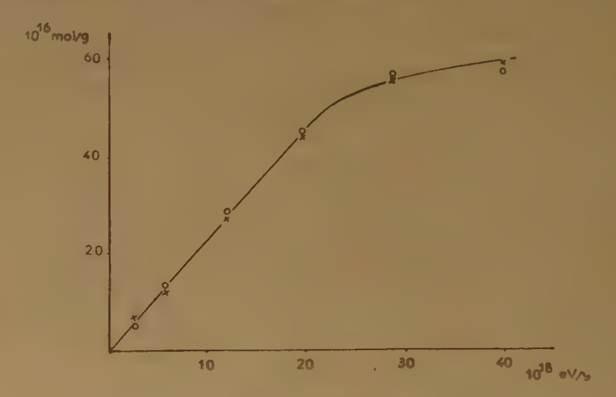


Fig. 14 Iradiations de H_3PO_3 10^{-3} M pH 4,3 Rayons X de 10 KéV.
× H_2 formé ○ phosphate formé.

mation d'oxygène est extrêmement faible sinon nulle. Le rendement de formation de phosphate est plus grand en milieu acide qu'en milieu neutre ou alcalin, mais la formation d'eau oxygénée est toujours nulle. Le tableau VI donne les rendements initiaux observés à différents pH, lors d'irradiations de solutions phosphoreuses 10^{-3} M avec des rayons X de 10 KéV.

TABLEAU VI

pH	environ 0,1 (H_2SO_4 0,8 N)	3,2	4,3	7,7	10,8 (NaOH 10^{-3} N)
G	3,15	2,5	2,2	1,8	1,8

La formation de phosphate dans les solutions irradiées avec les rayons γ de radiocobalt est identique à celle observée aux rayons X de 10 KéV (fig. 15). L'énergie absorbée dans les solutions était déterminée à l'aide du dosimètre ferreux en adoptant $G_{Fe^{+++}} = 14,2$ pour les rayons X de 10 KéV et $G_{Fe^{+++}} = 15,6$ pour les rayons γ de ^{60}Co. On trouve des valeurs constantes du rendement d'oxydation des phosphites

lorsque l'énergie du rayonnement utilisé passe de 10 KéV à 1,2 MéV environ, correspondant à des valeurs de TEL de 3 à 0,4 KéV/μ.

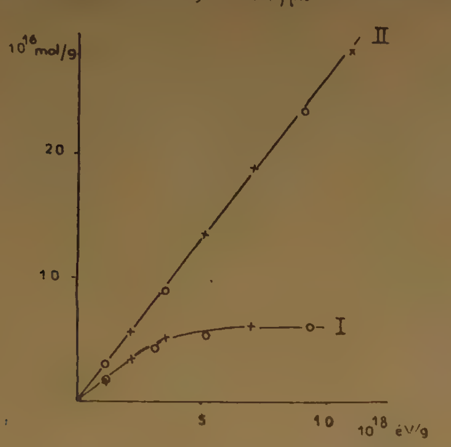


Fig. 15. — Formation de $H_2PO_4^-$ en absence d'air dans $H_2PO_3^-$ 10^{-4} M milieu acide sulfurique 0,8 N (courbe I) et dans $H_2PO_3^-$ 4 10^{-3} M pH 4,3 (courbe II).
× rayons X de 10 KéV.
○ rayons γ de Co.

Comme le rendement de formation de phosphate dépend de l'acidité de la solution, l'effet de la concentration initiale de phosphite a été étudié à pH constant, soit sur des mélanges d'acide phosphoreux et de phosphite de sodium en proportions déterminées de manière à maintenir le pH égal à 4,3, soit sur des solutions sulfuriques 0,8 N contenant des concentrations variables d'acide phosphoreux. Dans les deux cas, le rendement initial de phosphate dépend de la concentration des ions $H_2PO_3^-$. Mais alors que, avec les phosphites ni avec les phosphates aux différents pH étudiés.

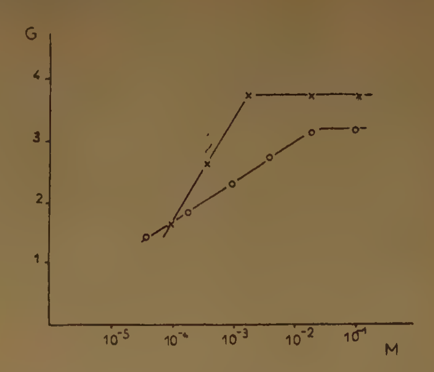


Fig. 16. — Effet de la concentration sur l'oxydation du phosphite et de l'acide phosphoreux en solution dégazée.
○ pH 4,3 Rayons X de 10 KéV.
× dans H_2SO_4 0,8 N Rayons γ du radiocobalt.

Cependant l'irradiation de solutions de phosphite contenant initialement de l'eau oxygénée conduit :

a) à la destruction partielle ou totale de ce composé selon la dose absorbée par la solution et selon la concentration initiale de phosphite;

b) à l'augmentation du rendement d'oxydation du phosphite;

c) à une formation d'hydrogène identique à celle observée en solution exempte d'eau oxygénée, le rendement en oxygène étant toujours sensiblement nul.

Le tableau VII donne à titre d'exemple les rendements observés en phosphate (G_P), en oxygène (G_{O_2}), et en hydrogène (G_{H_2}) lors d'irradiations, par les rayons γ du radiocobalt, des solutions sulfuriques de phosphite 2 10^{-3} M et d'eau oxygénée 2,3 10^{-4} M.

TABLEAU VII

Dose en 10^{18} éV/g	H_2O_2 initiale en 10^{16} mol/g	H_2O_2 finale en 10^{16} mol/g	Phosphate en 10^{16} mol/g	G_P	G_{O_2}	G_{H_2}
2,8	0	0	10,2	3,65	0,05	3,5
5,6	0	0	21,2	3,80	0	3,9
2,8	13,8	2,6	20,2	7,8	0,10	3,7
5,6	13,8	0	36,1	6,5	0,04	3,8

dans l'acide sulfurique 0,8 N, ce rendement n'augmente plus avec la concentration dès 2 10^{-3} M, une concentration de phosphite 2 10^{-2} M est nécessaire à pH 4,3 pour obtenir ce résultat (fig. 16). Les paliers des courbes représentatives correspondent à un rendement initial G_i = 3,75 environ dans H_2SO_4 0,8 N et G_i = 3,2 à pH 4,3.

Dans toutes les expériences effectuées en solution dégazée, la formation d'eau oxygénée est toujours nulle, bien que, comme des expériences l'ont montré, ce composé ne réagisse pas thermiquement

2. — *Irradiation en présence d'air.*

L'irradiation par les rayons X ou γ de solutions aérées de phosphite de sodium ou d'acide phosphoreux conduit généralement à une formation de phosphate ou d'acide phosphorique beaucoup plus grande qu'en absence d'air. Ainsi le rendement initial en

présence d'air est environ 30 à pH 2,15 pour une concentration d'acide phosphoreux 2 10^{-2} M, alors qu'en absence d'air le rendement initial est d'environ 3,2 dans les mêmes conditions. La formation de phosphate n'est pas proportionnelle à la dose absorbée et le rendement diminue notablement avec l'augmentation de la dose (fig. 17). Cependant, dans l'acide sulfurique 0,8 N, la formation de phosphate reste pratiquement proportionnelle à la dose absorbée jusqu'à des valeurs de celle-ci d'autant plus grandes que la concentration en phosphite est plus élevée. Les rendements initiaux sont plus grands en milieu faiblement acide qu'en milieu neutre ou basique; cependant dans l'acide sulfurique 0,8 N, le rendement initial est plus faible qu'à pH 3,3 et 4,3. Le tableau VIII indique les valeurs de ces rendements

TABLEAU VIII

pH	environ 0,4 (H_2SO_4 0,8 N)	3,2	4,3	6,7	10,8 (NaOH 10^{-3} N)
G_i	12	23	20	8	8

initiaux à différents pH en solution de phosphite 10^{-3} M.

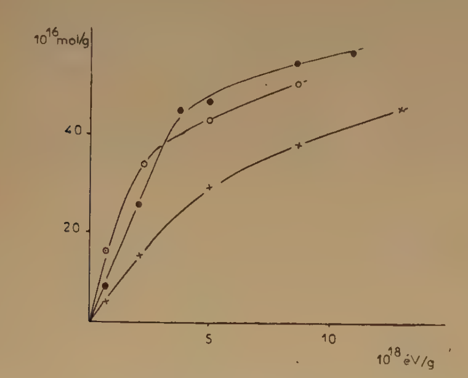


Fig. 17. — Formation de $H_2PO_4^-$ dans H_2PO_3-10^{-3} M en présence d'air.
Rayons X de 10 KéV.
● dans H_2SO_4 0,8 N
○ pH 3,2
× pH 7,7

L'influence de la concentration a été étudiée à pH 4,3 et dans l'acide sulfurique 0,8 N. Le tableau IX donne les valeurs des rendements initiaux observés à différentes concentrations.

On voit que les rendements initiaux pour des concentrations inférieures ou égales à 10^{-4} M dans l'acide sulfurique 0,8 N et à 4.10^{-4} M à pH 4,3 sont peu influencés par la présence d'oxygène, alors que, pour des concentrations supérieures, les rendements observés en présence d'air sont beaucoup plus élevés qu'en solution dégazée.

La formation initiale d'eau oxygénée est faible dans les solutions de phosphite très diluées ($G_{H_2O_2} = 0,7$

TABLEAU IX

Concentration	G_i	
	H_2SO_4 0,8 N	pH 4,3
5 10^{-5} M		1,6
10^{-4} M	1,8	1,9
2,8 10^{-4} M		2,3
5 10^{-4} M	7	
10^{-3} M	12	20
5 10^{-3} M	12	22
10^{-2} M	13	24

environ dans $H_2PO_3^-$ 5.10^{-5} M à pH 4,3) et pratiquement nulle, lorsque le rendement d'oxydation du phosphite est plus élevé. Mais des quantités importantes de ce composé sont toujours formées, lorsque la plus grande partie du phosphite présent initialement a été oxydée.

Les formations de phosphate et d'hydrogène lors d'irradiations de solutions aérées de phosphite 5.10^{-3} M à pH 4,3 en tube scellé sans volume gazeux au-dessus de la solution, de manière à limiter la quantité d'oxygène disponible, sont représentées sur la figure 18. On voit que le rendement est initialement très élevé, mais prend ensuite une valeur identique à celle observée en solution dégazée (G = 2,6) lorsque tout l'oxygène présent est consommé. L'analyse de l'hydrogène produit au cours de l'irradiation montre que la formation de ce gaz est très faible ($G_{H_2} = 0,45$) tant que l'oxygène n'est pas totalement consommé et qu'ensuite elle est égale à la formation de phosphate comme en solution dégazée. A 20° C la solubilité de l'oxygène de l'air dans une solution aérée est est de 17.10^{16} molécules d'oxygène par gramme de de solution. La figure 18 montre que la quantité de phosphite oxydé jusqu'à la disparition de tout l'oxygène correspond à environ $32,5.10^{16}$ mol/g. L'oxydation du phosphite en présence d'air nécessite donc dans ces conditions une molécule d'oxygène pour deux molécules de phosphate formé.

D'autre part, des irradiations de solutions de phosphite $2,8.10^{-4}$ M, concentration pour laquelle le rendement observé en présence d'air diffère peu de celui en solution dégazée, ont été réalisées en présence de quantités limitées d'oxygène selon la méthode décrite précédemment. Après dégazage, la solution était mise en contact avec une atmosphère d'oxygène de pression égale à 160 mm de mercure. La solution était ensuite versée dans des ampoules jaugées de 5 cm³ et scellées de telle manière que la bulle gazeuse soit aussi faible

que possible. L'analyse de tubes témoins a montré que la quantité d'oxygène dissous était de $20,4 \pm 1.10^{16}$ molécules par gramme de solution. Cette quantité est légèrement plus forte que celle donnée dans les

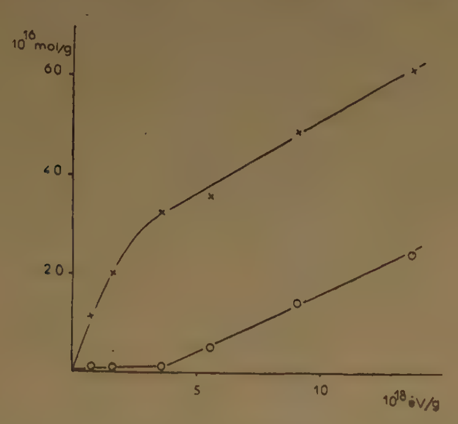


Fig. 18. — Formation d'hydrogène et de phosphate dans $H_2PO_3^-$ 5.10^{-3} M contenant initialement 17.10^{16} mol/gO_2.
X phosphate formé.
o hydrogène formé.
Rayons γ du radiocobalt.

tables de solubilités, la différence étant due à la bulle de gaz se trouvant dans l'ampoule au moment du scellement et dont le volume variait entre 10 et 40 mm³. Le tableau X indique les différentes quantités formées

expériences faites à pH 3 en vérifiant l'homogénéité du polonium dissous à la fin de chaque expérience, ont montré que les résultats étaient sensiblement les mêmes à ce pH qu'en milieu nettement acide.

1. — *Irradiation en solution dégazée.*

L'acide phosphoreux est oxydé [49] par les rayons α avec un rendement beaucoup plus faible que par les rayons X et γ. Les quantités d'acide phosphorique formé sont sensiblement proportionnelles à la

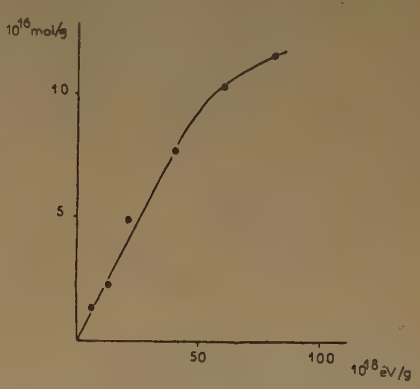


Fig. 19. — Formation d'acide phosphorique dans l'acide phosphoreux 2.10^{-4} M dans H_2SO_4 0,8 N par les rayons α du polonium en absence d'air.

TABLEAU X

Dose absorbée en 10^{18} éV/g	Solutions dégazées		Solutions contenant $20,4.10^{16}$ mol O_2 par gramme			
	Phosphate formé en 10^{16} mol/g	Hydrogène formé en 10^{16} mol/g	Phosphate formé en 10^{16} mol/g	Oxygène consommé en 10^{16} mol/g	Hydrogène formé en 10^{16} mol/g	Eau oxygénée formée en 10^{16} mol/g
1,5			3,1	1,7	0,6	1,0
2,7	5,3	5,0	6,1	3,4	0,8	1,4
4,25	8,3	9,3	9,6	4,9	2,0	2,1
6,0	11,2	11	11,3	6,6	3,0	3,7
7,25			13,0	7,8	3,5	3,9
9,0			13,9	7,7	4,0	5,8
12,0			16,4	11,2	5,6	10,6

de phosphate, d'eau oxygénée et d'hydrogène ainsi que celles d'oxygène consommé pour des doses croissantes dans $H_2PO_3^-$ $2,8.10^{-4}$ M à pH 4,3.

On voit que l'hydrogène est produit avec un rendement constant et voisin de $G = 0,45$, alors que le rendement en phosphate est initialement de 2,3 environ.

b) Actions des rayons α du polonium.

La plupart de nos expériences ont été effectuées dans l'acide sulfurique 0,8 N, cependant quelques

dose absorbée (fig. 19) et ce n'est que lorsque la plus grande partie de l'acide phosphoreux présent initialement est oxydée que le rendement d'oxydation décroît. Cependant, dans les solutions de concentrations supérieures à 5 10^{-3} M, ce rendement diminue légèrement pour de fortes doses (100.10^{18} éV/g).

Dans les solutions diluées d'acide phosphoreux de concentrations inférieures ou égales à 10^{-3} M, de l'eau oxygénée est également formée proportionnellement à la dose absorbée. Les quantités formées d'acide phosphorique et d'eau oxygénée varient avec

la concentration initiale d'acide phosphoreux. L'analyse des gaz produits a montré que les rendements d'hydrogène et d'oxygène étaient indépendants de la concentration d'acide phosphoreux et identiques à ceux observés lors de la radiolyse d'acide sulfurique 0,8 N seul par les rayons α. Le tableau XI donne les rendements en acide phosphorique (G_P), en eau oxygénée ($G_{H_2O_2}$), en oxygène (G_{O_2}) et en hydrogène (G_{H_2}), pour différentes concentrations d'acide phosphoreux.

TABLEAU XI

H_3PO_3	Dose en 10^{18} éV/g	G_P	$G_{H_2O_2}$	G_{O_2}	G_{H_2}	$G_P + G_{H_2O_2} + 2\,G_{O_2}$
2 10^{-4} M	9,1	0,19	0,47	0,47	1,75	1,60
	15,9	0,21	0,42	0,55	1,86	1,73
	17	0,25	0,45	0,45	1,70	1,60
10^{-3} M	4,1	0,75	0,05	0,30	1,90	1,40
	12	0,65	0,10	0,45	1,65	1,65
	33	0,69	0,18	0,40	1,74	1,67
5 10^{-3} M	9	0,79	0	0,41	1,60	1,61
	16,3	0,81	0	0,46	1,78	1,73
	28,2	0,78	0	0,50	1,73	1,78
2 10^{-2} M	22,3	0,94	0	0,40	1,68	1,74
10^{-1} M	36	0,9	0	0,45	1,74	1,8
H_2SO_4 seul (*)			0,95	0,4	1,75	1,75

(*) Valeurs données par M. LEFORT et M. C. ANTA (19).

On voit que le rendement en acide phosphorique augmente tout d'abord avec la concentration pour atteindre une valeur maximum de 0,95 environ. Au contraire la formation d'eau oxygénée est d'autant plus faible que la concentration en phosphite est plus élevée. Elle est nulle dans les solutions 5.10^{-3} M. La somme des rendement $G_P + G_{H_2O_2}$ est sensiblement égale au rendement de l'eau oxygénée en absence d'acide phosphoreux [19].

L'irradiation par les rayons α de solutions d'acide phosphoreux contenant initialement de l'eau oxygénée conduit qualitativement aux mêmes résultats que ceux observés avec les rayons X et γ. L'eau oxygénée est décomposée, le rendement d'oxydation de l'acide phosphoreux augmente alors que le rendement en hydrogène reste constant. Le tableau XII donne les rendements observés en présence et en absence d'eau oxygénée dans une solution d'acide phosphoreux 5.10^{-3} M dans l'acide sulfurique 0,8 N.

TABLEAU XII

Dose en 10^{18} éV/g	H_2O_2 initiale en 10^{16} mol/g	H_2O_2 finale en 10^{16} mol/g	G_P	G_{O_2}	G_{H_2}
16,3	0	0	0,81	0,46	1,78
15,0	19,2	0	1,6	0,65	1,82

2. — *Irradiation en solution aérée.*

En présence d'air l'acide phosphoreux est oxydé proportionnellement à la dose absorbée. Toutefois le rendement d'oxydation diminue pour des doses importantes. Dans les solutions de concentrations inférieures ou égales à 10^{-3} M environ, de l'eau oxygénée est également formée et la somme des rendements de formation d'acide phosphorique et d'eau oxygénée est sensiblement égale au rendement en eau oxygénée dans l'acide sulfurique 0,8 N aéré ($G_{H_2O_2} = 1,15$) [50]. Pour des concentrations supérieures à 5.10^{-3} M, la formation d'eau oxygénée est toujours nulle. La figure 20 indique les rendements G_P observés pour diverses concentrations d'acide phosphoreux. On voit que pour des concentrations 2.10^{-2} et 10^{-1} M,

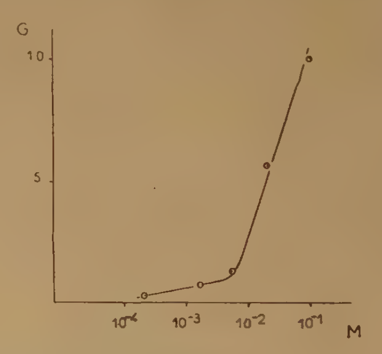


Fig. 20. — Rendement de formation de l'acide phosphorique par les rayons α du polonium en fonction de la concentration d'acide phosphoreux dans H_2SO_4 0,8 N. En présence d'air.

le rendement en acide phosphorique est élevé ($G_P = 5,7$ et 10).

III. DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'oxydation des phosphites doit être attibuée à l'action des radicaux libres produits lors de la radiolyse de l'eau. Si on doit écarter une réaction termoléculaire du type

$$H_2PO_3^- + 2OH \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad (1)$$

qui est très peu probable, il est raisonnable d'admettre que la formation de phosphate sous l'effet du rayonnement a lieu en deux étapes successives par l'intermédiaire d'un composé de phosphore tétravalent. HAÏSSINSKY et LEFORT [8] avaient déjà été conduits, pour expliquer l'action des rayonnements ionisants sur le couple arsenite-arseniate, a admettre la formation d'un composé intermédiaire de l'arsenic tétravalent. LINHART [51] a interprété ses résultats expérimentaux sur l'oxydation du phosphite par le chlorure mercurique par la formation de l'intermédiaire H_2PO_3 dans lequel le phosphore est tétravalent. Le dimère de ce composé, l'acide hypophosphorique, est d'ailleurs stable. Son hydrolyse, accélérée en milieu acide, libère une molécule d'acide phosphorique :

$$H_4P_2O_6 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4. \qquad (2)$$

Il est donc raisonnable d'admettre que l'oxydation du phosphite par les rayonnements ionisants est produite par l'intermédiaire de H_2PO_3 ou de ses formes ionisées (HPO_3^-; PO_3^{--}).

a) Mécanisme d'oxydation du phosphite par les rayons X et γ en solution dégazée.

Si les radicaux OH étaient seuls responsables de la formation de phosphate, la production de ces radicaux serait de 6,4 pour 100 éV à pH 4,3 et de 7,4 pour 100 éV dans l'acide sulfurique 0,8 N, étant donné que deux radicaux OH sont nécessaires pour oxyder une molécule de phosphite et que les rendements maxima observés en absence d'oxygène sont $G_P = 3,2$ à pH 4,3 et $G_P = 3,75$ dans l'acide sulfurique 0,8 N. Une telle formation de radicaux OH est nettement plus élevés que celle admise généralement [32, 40, 41].

D'autre part, les irradiations de phosphite en présence d'hydrogène ont montré que le barbotage continu de ce gaz dans la solution en cours d'irradiation ne modifiait pas le rendement d'oxydation observé en absence d'air. On pouvait s'attendre à ce que la réaction :

$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O \qquad (3)$$

admise aussi bien en photochimie qu'en chimie des radiations, entre en compétition avec les réactions de formation du phosphate, si celle-ci était due aux seuls radicaux OH, et diminue le rendement en phosphate lorsque l'on opère en présence d'hydrogène.

On est ainsi amené à admettre que les atomes H sont eux aussi capables de former l'intermédiaire HPO_3^{--}. Bien que la structure de l'acide phosphoreux soit toujours controversée, les spectres de diffraction des rayons X [52] et les spectres RAMAN [53] ont montré nettement que les phosphites possédaient une liaison P-H. PAULING [44] attribue à cette liaison une énergie de 63 Kcal/mol. La réaction

$$H_2PO_3^- + H \rightarrow HPO_3^- + H_2 \qquad (4)$$

est donc possible, étant donné que l'énergie de formation d'une molécule d'hydrogène est de 103 Kcal/mol.

Le premier stade de transformation des phosphites sous l'action des rayons X et γ en solution dégazée serait :

$$H_2PO_3^- + H \rightarrow HPO_3^- + H_2 \qquad (4)$$
$$H_2PO_3^- + OH \rightarrow HPO_3^- + H_2O \qquad (5)$$

La forme intermédiaire instable peut ensuite soit se dimériser et s'hydrolyser selon

$$2HPO_3^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2PO_4^- \qquad (6)$$

soit réagir avec d'autre radicaux :

$$HPO_3^- + OH \rightarrow H_2PO_4^- \qquad (7)$$
$$HPO_3^- + H + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + H_2. \qquad (8)$$

Les trois réactions 6, 7, 8 conduisent au même produit final. Le rendement en hydrogène est toujours égal à celui de phosphite oxydé, conformément aux résultats expérimentaux.

Nos expériences ont montré que l'eau oxygénée est décomposée lors de la radiolyse de mélanges phosphite-eau oxygénée et que le rendement de formation de phosphate est, dans ces conditions, égal à la somme des rendements de décomposition de l'eau oxygénée et de formation de phosphate en absence d'air (tableau VII). Comme l'eau oxygénée ne réagit pas thermiquement avec les phosphites et les phosphates, il est probable que ce composé est capable de réagir avec l'intermédiaire HPO_3^- selon la réaction

$$HPO_3^- + H_2O_2 \rightarrow H_2PO_4^- + OH. \qquad (9)$$

Nous avons vu que les rendements de formation de

phosphate n'augmentent plus avec la concentration initiale de phosphite pour une concentration égale à 2.10^{-2} M à pH 4,3 et 2.10^{-3} M dans l'acide sulfurique 0,8 N (fig. 16) Pour de telles concentrations, le nombre de molécules de phosphite est donc suffisant pour réagir avec tous les radicaux produits par le rayonnement. Comme il n'a jamais été détecté de quantité appréciable d'eau oxygénée, il faut penser que, même si celle-ci est formée, elle réagit selon la réaction 9 en contribuant ainsi à l'oxydation des phosphites. Les valeurs des rendements maxima observés pour la formation de phosphate correspondent donc à la somme des rendements en radicaux et en eau oxygénée produits lors de la radiolyse de l'eau, en présence de phosphite de sodium ou d'acide phosphoreux.

b) Mécanisme de l'oxydation des phosphites par les rayons X et γ en solution aérée.

En présence d'air, les atomes H réagissent avec l'oxygène dissous

$$H + O_2 \rightarrow HO_2 \qquad (10)$$

et oxydent probablement les phosphites selon

$$H_2PO_3^- + HO_2 \rightarrow H_2PO_4^- + OH \qquad (11)$$

La formation de phosphate en présence d'air devrait donc être égale à deux fois celle observée en solution dégazée. Comme dans certaines conditions, le rapport des rendements initiaux observés en présence et en absence d'air peut atteindre une valeur de 8, il est nécessaire d'expliquer la formation de phosphate en présence d'oxygène par un mécanisme de réactions en chaîne.

M. Haïssinsky a suggéré ([56]) que la propagation de cette chaîne pouvait s'effectuer par transfert de charge du composé intermédiaire instable HPO_3^- avec l'oxygène dissous selon

$$HPO_3^- + O_2 \rightarrow HPO_3 + O_2^- . \qquad (12)$$

l'acide métaphosphorique HPO_3 donnant en s'hydrolysant l'acide orthophosphorique :

$$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+ \qquad (13)$$

En milieu acide le radical O_2^-, anion de l'acide faible HO_2 ($pK \simeq 2$), se neutralise selon l'équation

$$O_2^- + H^+ \rightleftarrows HO_2 \qquad (14)$$

et poursuit la chaine selon la réaction 11.

Le mécanisme d'oxydation en chaine en présence d'air serait donc :

$$\begin{array}{rcll}
H_2O & \overset{+O_2}{\leadsto} & OH + HO_2 & \\
H_3PO_3 & \rightleftarrows & H_2PO_3^- + H^+ & (15) \\
H_2PO_3^- + OH & \rightarrow & HPO_3^- + H_2O & (5) \\
HPO_3^- + O_2 & \rightarrow & HPO_3 + O_2^- & (12) \\
HPO_3 + H_2O & \rightarrow & H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+ & (13) \\
H^+ + O_2^- & \rightleftarrows & HO_2 & (14) \\
H_2PO_3^- + HO_2 & \rightarrow & H_2PO_4^- + OH. & (11)
\end{array}$$

La terminaison se ferait soit par l'action d'un radical OH sur l'intermédaire, soit par recombinaison de OH et HO_2

$$\begin{array}{rcll}
HPO_3^- + OH & \rightarrow & H_2PO_4^- & (7) \\
OH + HO_2 & \rightarrow & H_2O + O_2. & (16)
\end{array}$$

Dans un tel schéma, l'acidité joue un rôle important par suite de son influence sur la dissociation de l'acide phosphoreux, du composé intermédiaire HPO_3^- et du radical HO_2. Les valeurs du pK du radical HO_2 et de l'acide phosphoreux sont probablement assez voisines ($pK_{HO_2} \simeq 2$; $pK_{H_3PO_3} \simeq 1,5$). En milieu neutre, ces deux composés seront pratiquement complètement dissociés et la réaction

$$H_2PO_3^- + O_2^- \rightarrow HPO_4^- + OH \qquad (11')$$

sera moins probable que la réaction 11 du fait de la répulsion électrostatique s'exerçant entre O_2^- et et $H_2PO_3^-$. Par contre, la réaction de transfert de charge entre l'oxygène dissous et l'intermédiaire sera facilitée lorsque celui-ci se trouvera sous une forme dissociée. On peut penser que ce composé, comme l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique, est un acide faible et qu'en milieu acide il sera moins dissocié qu'en milieu neutre ou basique. La diminution de l'acidité favorisera donc la réaction de transfert 12, mais défavorisera la réaction de propagation 11.

Ces considérations donnent une explication qualitative de l'influence de l'acidité sur les rendements d'oxydation des phosphites ou de l'acide phosphoreux en présence d'air. Les valeurs des rendements initiaux, observés en solution $H_2PO_3^-$ 10^{-3} M pour différents pH, présentent un maximum à pH 3 environ (tableau VIII).

Dans les solutions de phosphite ou d'acide phosphoreux en concentrations suffisamment importantes, pour lesquelles le rendement d'oxydation est élevé, l'oxygène est consommé soit par l'intermédiaire des atomes H selon les réactions 10, 11 et 5, soit selon le mécanisme en chaîne (réactions 5, 12, 13, 14 et 11). Dans la première alternative, à chaque radical HO_2 qui oxyde trois équivalents, correspond soit un radical OH soit une demi-molécule d'eau oxygénée. Chaque molécule d'oxygène correspond donc à deux molécules de phosphate ou d'acide phosphorique. Il en est de même pour la seconde alternative. Comme aucune trace d'eau oxygénée n'est décelée lorsque

le rendement de formation de phosphate G_P est élevé celui-ci sera donné par la relation :

$$G_P = 2G_{-O_2}$$

dans laquelle G_{-O_2} représente le nombre de molécules d'oxygène consommé pour une énergie de 100 éV absorbée.

Cette équivalence est vérifiée dans les expériences effectuées en présence de quantités limitées d'oxygène dans l'acide phosphoreux 5 10^{-3} M à pH 4,3 (fig. 18).

Dans le cas d'irradiations de solutions diluées, le nombre de molécules de phosphite ou d'acide phosphoreux n'est pas suffisant pour capter tous les radicaux OH et HO_2. La chaîne ne sera pratiquement jamais propagée car la réaction de terminaison

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (16)$$

aura une probalité d'autant plus grande que la concentration en ions $H_2PO_3^-$ sera plus faible. On observe, en effet, que le rendement en ions $H_2PO_4^-$ est peu différent en présence et en absence d'air. Les réactions responsables de la formation des ions $H_2PO_4^-$ en présence d'air dans les solutions très diluées de phosphite ou d'acide phosphoreux seront donc :

$$\begin{array}{rcll}
H_2O & \xrightarrow{+O_2} & OH + HO_2 & \\
H_3PO_3 & \rightleftarrows & H_2PO_3^- + H^+ & (15) \\
H_2PO_3^- + OH & \rightarrow & HPO_3^- + H_2O & (5) \\
H_2PO_3^- + HO_2 & \rightarrow & H_2PO_4^- + OH & (11) \\
HPO_3^- + OH & \rightarrow & H_2PO_4 & (7) \\
HPO_3^- + HO_2 + H_2O & \rightarrow & H_3PO_4 + O_2^- & (18) \\
HO_2 + HO_2 & \rightarrow & H_2O_2 + O_2 & (17) \\
OH + HO_2 & \rightarrow & H_2O + O_2 & (16) \\
HPO_3^- + H_2O_2 & \rightarrow & H_2PO_4^- + OH & (9)
\end{array}$$

D'après les expériences faites avec des quantités limitées d'oxygène en solution de phosphite 2,8 10^{-4} M à pH 4,3 (tableau X), le rendement en hydrogène est faible et voisin de 0,45. Cette valeur correspond à celle attribuée par ALLEN au rendement de la réaction

$$2H_2O \rightarrow H_2 + H_2O_2 \qquad (19)$$

L'eau oxygénée observée dans ces expériences serait due d'une part à la réaction 19, et, d'autre part, à la réaction de formation de ce composé habituellement admise en présence d'air :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (17)$$

Le rendement en phosphate devra donc être donné par la relation

$$G_P \doteq 2G_{-O_2} - (G_{H_2O_2} - G_{H_2})$$

Le tableau XIII donne le bilan, d'après cette relation, des irradiations effectuées en solution H_2PO_3 2,8.10^{-4} M à pH 4,5 contenant initialement 20,4.10^{16} molécules d'oxygène par gramme de solution.

On voit que cette relation est vérifiée d'une manière satisfaisante, en rapport avec la précision des différents dosages.

Énergie utilisée pour décomposer une molécule d'eau par les rayons x et γ.

On admet que le rayonnement décompose les molécules d'eau soit en radicaux OH et H soit en produits moléculaires équivalents (1/2 H_2 + 1/2 H_2O_2).

Le rendement de décomposition de l'eau est donné par la relation

$$G_{-H_2O} = \frac{G_H + G_{OH}}{2} + G_{H_2O_2} + G_{H_2}.$$

Nous avons vu que les valeurs maxima des rendements d'oxydation des ions $H_2PO_3^-$ en absence d'air correspondaient aux valeurs des rendements en eau oxygénée (capable d'oxyder 2 équivalents soit une molécule de phosphite) et en radicaux (capable d'oxyder chacun 1 équivalent soit 1/2 molécule de phosphite). Ce rendement G_P sera donc équivalent à

$$G_P = \frac{G_H + G_{OH}}{2} + G_{H_2O_2}.$$

D'autre part, les expériences faites en présence de quantités limitées d'oxygène (fig. 18 et tableau XIII) ont montré que le rendement d'hydrogène était, dans ces conditions, voisin de 0,45. On peut

TABLEAU XIII

Dose en 10^{18} éV/g	G_{-O_2}	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_P	$2G_{-O_2} - (G_{H_2O_2} - G_{H_2})$
1,5	1,12	0,40	0,66	2,07	1,98
2,7	1,26	0,30	0,52	2,30	2,28
4,5	1,09	0,44	0,47	2,12	2,15
6	1,1	0,50	0,62	1,92	2,08
7,25	1,08	0,48	0,54	1,80	2,1
9	0,86	0,45	0,65	1,54	1,52
12	0,93	0,46	0,88	1,34	1,44

penser que cette valeur correspond au rendement de la réaction

$$2H_2O \rightsquigarrow H_2O_2 + H_2 \qquad (19)$$

Le rendement de décomposition de l'eau sera donc égal à

$$G_{-H_2O} = G_P + 0{,}45$$

ce qui donne une valeur de :

$G_{-H_2O} = 3{,}2 + 0{,}45 = 3{,}65$ à pH 4,3
$G_{-H_2O} = 3{,}75 + 0{,}45 = 4{,}2$ dans l'acide sulfurique 0,8 N.

L'énergie utilisée pour décomposer une molécule d'eau par les rayons X ou γ, calculée d'après les rendements observés sur le système phosphite-phosphate, est donc d'environ 27 eV à pH 4,3 et 24 eV dans l'acide sulfurique 0,8 N.

Ces valeurs sont voisines de celles déterminées à l'aide d'autres systèmes.

Ainsi Hochanadel ([32]) en mesurant l'eau oxygénée soit en absence d'air, soit en présence de mélanges d'hydrogène et d'oxygène, dans des solutions de bromure de potassium, admet $G_{-H_2O} = 3{,}7$, pour des pH compris entre 2 et 7.

Sworski ([54]), en étudiant la formation d'eau oxygénée dans les solutions aérées de bromure de potassium, donne $G_{-H_2O} = 3{,}6$ à pH 2 et 4,4 dans H_2SO_4 0,8 N.

Allen ([40]) a calculé à partir des rendements d'oxydation du fer ferreux et de la réduction du sulfate cérique étudiés par divers auteurs, $G_{-H_2O} = 4{,}6$ environ dans H_2SO_4 0,8 N. Il détermine $G_{H_2O} = 3{,}8$ dans l'eau pure à partir des valeurs des rendements de formation de l'eau oxygénée dans ce milieu.

Hart ([55]), enfin, a pu déterminer, d'après la décomposition de l'acide formique en présence d'oxygène, $G_{-H_2O} = 4{,}12$ à pH 0,32 et $G_{-H_2O} = 3{,}81$ à pH 6,8.

On voit que, de même que pour le système phosphite phosphate, les valeurs données par différents auteurs sont toujours plus élevées dans l'acide sulfurique qu'en milieu neutre.

Il est difficile d'attribuer une signification réelle à la différence trouvée entre les valeurs déterminées par différents systèmes, car toutes ces déterminations dépendent du mécanisme adopté pour le système utilisé. Ainsi les valeurs déterminées à l'aide du système phosphite phosphate peuvent présenter une erreur par défaut, si une partie du composé intermédiaire HPO_3^- est réduit par les atomes H selon la réaction

$$HPO_3^- + H \rightarrow H_2PO_3^-.$$

c) Mécanisme de l'oxydation de l'acide phosphoreux par les rayons α en présence et en absence d'air.

L'étude de la radiolyse de solutions aqueuses par les rayons α a montré ([57]) que le rendement en hydrogène était constant ($G_{H_2} = 1{,}75$) et indépendant du soluté, alors que le rendement en eau oxygénée était toujours inférieur à celui d'hydrogène et variable selon le corps dissous.

La décomposition de l'eau par les rayons α peut être représentée par

$$2H_2O \rightsquigarrow H_2 + 2OH. \qquad (20)$$

La formation de phosphate, lors de l'irradiation de solutions d'acide phosphoreux, en absence d'air, par les rayons α, est due d'une part aux réactions :

$$H_2PO_3^- + OH \rightarrow HPO_3^- + H_2O \qquad (5)$$
$$HPO_3^- + OH \rightarrow H_2PO_4^- \qquad (7)$$

qui sont en compétition avec la réaction de formation de l'eau oxygénée, et d'autre part à la réaction de l'intermédiaire HPO_3^- avec l'eau oxygénée déjà formée :

$$HPO_3^- + H_2O_2 \rightarrow H_2PO_4^- + OH \qquad (9)$$

comme l'a montré la radiolyse de mélange d'eau oxygénée et d'acide phosphoreux (tableau XII).

Le rendement en hydrogène est constant et est déterminé par la relation

$$G_{H_2} = G_P + G_{H_2O_2} + 2G_{O_2}$$

qui est vérifiée pour toutes les concentrations d'acide phosphoreux étudiées (tableau XI).

La formation d'oxygène dans les solutions d'acide phosphoreux étant identique à celle observée dans l'eau pure et le rendement en acide phosphorique n'étant jamais supérieur à celui de l'eau oxygénée dans l'eau pure, il faudrait donc penser que la fraction des radicaux OH libérant de l'oxygène selon la réaction stœchiométrique :

$$2OH \rightarrow H_2O + 1/2\, O_2 \qquad (21)$$

n'est pas modifiée par la présence en solution de molécules d'acide phosphoreux.

En présence d'air, la réaction en chaîne déjà observée dans le cas des rayons X et γ pour des concentrations de phosphite 5.10^{-4} M, n'a lieu avec les rayons α que pour des concentrations supérieures à 10^{-2} M environ (fig. 8). On peut admettre un mécanisme de réactions en chaîne identique à celui qui a été proposé pour les rayons X et γ. Étant donnée la grande concentration locale de radicaux OH le long des trajectoires, on peut penser que la réaction de terminaison

$$HPO_3^- + OH \rightarrow H_2PO_4^- \qquad (7)$$

sera très fréquente et diminuera d'autant la probalité de la réaction de transfert de charge :

$$HPO_3^- + O_2 \rightarrow HPO_3 + O_2^- \qquad (12)$$

Les expériences effectuées avec les rayons α en absence d'air montrent que le rendement d'oxydation n'augmente plus avec la concentration pour des valeurs de celle-ci comprises entre 5.10^{-3} et 10^{-2} M. Pour des concentrations inférieures l'acide phosphoreux n'est pas capable de capter tous les radicaux OH et la réaction de terminaison

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (16)$$

qui a une probabilité d'autant plus grande que la concentration en acide phosphoreux sera plus faible, empêchera la propagation de la chaîne selon

$$H_2PO_3 + HO_2^- \rightarrow H_2PO_4^- + OH. \quad (11)$$

D'autre part la propagation de la chaîne dépend de la concentration à l'état stationnaire du composé intermédiaire HPO_3^-. Nous avons vu que dans le cas des rayons X et γ, ce composé peut être formé par des radicaux HO_2 et OH (réactions 11 et 5). Dans le cas des rayons α, HPO_3^- est produit essentiellement par les radicaux OH, le nombre de radicaux HO_2 étant faible du fait que la presque totalité de l'hydrogène est formée moléculairement dans les trajectoires même.

Les valeurs du rendement de l'oxydation de l'acide phosphoreux en présence d'air devront donc être toujours plus faibles pour les rayons α que pour les rayons X et γ. Les expériences ont effectivement montré, par exemple, que ce rendement était de 13 pour les rayons X et γ et de 5,5 pour les rayons α dans les solutions d'acide sulfurique 0,8 N contenant H_3PO_3 2.10^{-2} M.

Il est remarquable également de constater que les valeurs calculées pour l'énergie nécessaire à la décomposition d'une molécule d'eau dans l'acide sulfurique 0,8 N sont toujours plus faibles que dans l'eau pure. On ne connaît pas les raisons de cette influence de l'acide sulfurique. Cet acide, en solution pas trop concentrée, a toujours été considéré comme une substance radiochimiquement inerte. Cependant, bien que l'on n'ait jamais mis en évidence la modification des ions sulfate sous l'action du rayonnement, on ne peut pas exclure une telle éventualité. La formation d'eau oxygénée que l'on peut observer, lors de fortes irradiations de solutions concentrées d'acide sulfurique aux rayons γ, pourrait être due à une modification passagère des ions sulfuriques. On peut penser que l'augmentation du rendement de décomposition de l'eau dans l'acide sulfurique est liée à cette modification temporaire des ions sulfates.

D'autre part, le mode de neutralisation des ions et la nature des produits formés lors de la radiolyse restent toujours controversés. La constance du rendement en hydrogène observé sous l'action des rayons α en présence d'acide phosphoreux apporte une preuve supplémentaire à la formation initiale d'hydrogène dans les trajectoires mêmes des particules α. En effet, l'étude de l'action des rayons X et γ sur ce système a montré que les phosphites réagissent probablement avec les radicaux OH et les atomes H. Comme nous avons observé que les rendements en hydrogène produit sous l'action des rayons α ne sont pas modifiés même par la présence de concentrations importante d'acide phosphoreux, il faut penser que l'hydrogène moléculaire serait formé pendant la neutralisation des ions.

CONCLUSION

On sait que les molécules d'eau peuvent être ionisées ou excitées sous l'action des divers rayonnements ionisants et que probablement les molécules ionisées se neutralisent pour former des radicaux libres capables de réagir avec le soluté, mais on ne connaît pas la contribution des molécules excitées aux effets chimiques que l'on observe. La quantité d'énergie utilisée pour la décomposition d'une molécule d'eau pour les rayons X et γ, déterminée à la suite de l'étude de l'oxydation des phosphites par ces rayonnements, diffère peu de celles obtenues par différents auteurs à l'aide d'autres systèmes. Il semble que, lors de la radiolyse des solutions aqueuses, le nombre de molécules d'eau excitées qui soient capables de produire des radicaux OH et des atomes H, est très faible et que pratiquement les réactions induites par action indirecte du rayonnement sont déterminées par le nombre d'ionisations produites dans le solvant.

***

Ce travail a été effectué au laboratoire Curie de l'Institut du Radium à Paris.

Je voudrais rendre ici un très respectueux hommage à Mme Irène Joliot-Curie, qui avait bien voulu m'accueillir à l'Institut du Radium.

Je voudrais exprimer ma très grande reconnaissance à M. Haïssinsky qui a dirigé ces recherches et dont l'aide constante m'a permis de mener à bonne fin cette étude.

Je remercie M. Lefort et Mme Vermeil, avec qui j'ai eu de nombreuses et très fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Weiss. — *Nature*, 1944, **133**, 748.
(2) J. Franck et E. Rabinowitch. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**, 120.

(3) Voir pour la bibliographie complète : M. LEFORT. — *Actions chimiques et biologiques des rayonnements.* Masson éd. Paris 1955, Vol. I.
(4) F.S. LANNING et S.C. LIND. — *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 1229.
(5) S.C. LIND. — *Le Radium.*, 1911, **8**, 289.
(6) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 624.
(7) B. MILLING, G. STEIN et J. WEISS. — *Nature*, 1952, **170**, 710.
(8) M. HAÏSSINSKY et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.* 1951, **48**, 429.
(9) A.O. ALLEN. — M.D.D.C., 1947, 962.
(10) E.J. HART. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4312.
(11) W.M. GARRISON, W. BENETT, S. COLE, H.R. RAYMOND et B.M. WEEKS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2720.
(12) W.M. DALE, , J.W. DAVIES et C.W. GILBERT. — BIOCHEM *J.*, 1949, **45**, 93.
(13) C.R. MAXWELL, D.C. PETERSEN et N.E. SHARPLESS. *Rad. Research* 1954, **1**, 530.
(14) M. WEEKS et M.W. GARRISON. — *Rad. Research.*, 1955, **3**, 356.
(15) *Brit. J. Radiol.*, 1954, **27**, 243.
(16) LEA. — *Actions of radiations on living cells* U. Press Cambridge 1956 et *Brit. J. Radiol. suppl.*, n° 1, 1947, p. 59.
(17) R.E. ZIRKLE. — *Symposium on radiobiologie*, J.J. Nickson éd. p. 333, 1952.
(18) L.H. GRAY. — *Actions chimiques et biologiques des rayonnements*, Masson éd. Paris 1955, Vol. I, p. 54.
(19) M.C. ANTA et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 29.
(20) A. ROGOZINSKI. — *J. de Radiol. et Electroradiol.*, 1935, **19**, 693.
(21) A.H. COMPTON et S.K. ALLISON. — *X rays in theory and experiments.* Van Nostrand éd., New-York 1935, p. 802.
(22) M. COTTIN et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.* 1956, **53**.
(23) D.M. DONALDSON et N. MILLER. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 578.
(24) A. CHAPIRO, M. COTTIN, M. HAÏSSINSKY, M. MAGAT, et C. VERMEIL. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 687.
(25) J. SALDICK et A.O. ALLEN. — *J. Chem. phys.*, 1954, **22**, 438.
(26) C.J. HOCHANADEL et J.A. GHORMLEY. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
(27) R.M. LAZO, H.A. DEWHURST et M. BURTON. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **22**, 1370.
(28) C. VERMEIL. — *Thèse* Paris 1956.
(29) H.A. DEWHURST. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1329.
(30) J.H. BAXENDALE, W.G. BARB, P. GEORGES et K.R. HARGRAVE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 462.
(31) *a*) G.L. Clark et W.S. COE. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 97.
b) H. FRICKE, E.J. HART et H.P. SMITH. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 229.
c) M. COTTIN, M. HAISSINSKY et C. VERMEIL. — *C.R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 542.
(32) C.J. HOCHANADEL. — *J. Phys. Chem.*, 1952, 56, 587.
(33) *a*) F.S DAINTON et H.G. SUTTON. — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 1011.
b) T. RIGG, G. STEIN et J. WEISS. — *Proc. Roy. Soc.* A 1952, **211**, 375.
c) M. LEFORT. — *ref.* 3 p. 107.
(34) M. LEFORT et M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 368 et M. LEFORT *ref.* 3, p. 110.
(35) *Snell and Snell. Colorimetric methods of analysis.* New-York, *p.* 708.
(36) W. MINDER et A. LIECHTI. — *Experentia* 1946, **2**, 10.
(37) A.O. ALLEN, C.J. HOCHANADEL. J.A. GHORMLEY et T.A. DAVIS. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 575.
(38) J.T. SWORSKI. — *Rad. Research*, 1955, **2**,26.
(39) A.M. KOULKÉS. — *Travail en cours.*
(40) A.O. ALLEN. — *Rad. Research*, 1954, **1**, 85.
(41) E.J. HART. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 594.
(42) H.G. HEAL. — *Can. J. Research*, 1953, **31**, 91.
(43) M. WOLFSBERG et L. HELMHOLZ. — *J. Chem. Phys.*, 1952 **20**, 837.
(44) L. PAULING. — *Chemical bonds*, 2ᵉ édition, p. 53.
(45) A.G. GAYDON. — *Dissociation énergies.* Londres 1947.
(46) *Ref.* 35, p. 660.
(47) C. VERMEIL. — *Analytica Chim. Acta.*, 1952, **7**, 191.
(48) M. COTTIN et M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.* 1953, **50**, 195.
(49) M. COTTIN. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 404.
(50) M.C. ANTA. — *Thése*, Paris 1955.
(51) G.A. LINHART. — *Amer. J. Sci.*, 1913, **35**, 353.
(52) O. STELLING. — *Z. Phys. Chem.*, 1925, **117**, 194.
P. SIMON. — *Z. Electrochem.*, 1943, **49**, 413.
(53) J.P. MATHIEU et J. JACQUES. — *C.R. Acad. Sci.*, 1942, **215**, 346.
(54) T.J. SWORSKI. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4687.
(55) E.J. HART. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4198.
(56) M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 513 et idem sous presse.
(57) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 351.
M. COTTIN et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.* 1955, **52**, 545.

N° 95. — RELATION ENTRE LE MODÈLE MÉTALLIQUE DES ÉLECTRONS π ET LES ORBITALES MOLÉCULAIRES L.C.A.O.

par J. BARRIOL et Mme S. REGNIER

[*Faculté des Sciences de Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.6.56.)

SOMMAIRE

Les auteurs montrent que l'intérêt du modèle métallique n'est pas lié à une forme particulière de la fonction d'onde et que des résultats de même forme s'obtiennent à partir des orbitales L.C.A.O. en conduisant les calculs d'une manière convenable. Les cas de l'éthylène et du butadiène sont traités à titre d'exemple et les calculs permettent de retrouver les valeurs expérimentales des longueurs d'ondes d'absorption avec une bonne approximation : éthylène le ($_{calc}$ = 1 575 Å); butadiène ($_{calc.}$ = 2 376 Å).

Les succès inconstestables du modèle métallique dans la prévision du spectre d'absorption de colorants variés, ne doivent pas faire oublier un certain nombre de points délicats de la méthode, que nous énumérons sommairement : introduction d'une « correction de bouts » empirique et variant d'une molécule à l'autre; difficulté de relier les niveaux prévus par le modèle métallique à ceux calculés à partir de l'approximation L.C.A.O.; controverse, dans le cas d'hétéroatomes sur le nombre d'électrons π à distribuer sur les niveaux occupés.

L'intérêt fondamental du modèle métallique est de permettre le calcul des niveaux d'énergie à partir de la géométrie de la molécule, sans intervention de constantes dynamiques. Il nous a semblé que ce résultat n'était pas lié à une hypothèse particulière sur la forme des orbitales utilisées, et nous pensons trouver là une possibilité de raccord entre la méthode L.C.A.O. classique et le modèle métallique [1].

Nous retiendrons seulement du modèle métallique qu'il implique l'existence d'une transition nettement prépondérante sur les autres, à partir d'un niveau donné. Ce résultat s'obtient aisément en considérant une chaîne de longueur L. L'origine des coordonnées étant prise à l'une des extrémités, les fonctions d'ondes du modèle métallique seront de la forme :

$$\psi_k = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi x}{L} \qquad (1)$$

Les éléments de matrice gouvernant la transition du niveau k au niveau k' sont alors de la forme :

$$|(\psi_{k'},\ x\psi_k)| = \frac{2L}{\pi^2}\left(\frac{1}{(k'-k)^2} + \frac{1}{(k'+k)^2}\right) \qquad (2)$$

pour : $k' - k$ *impair*, ces éléments étant nuls pour : $k' - k$ *pair*.

Sauf peut-être pour les plus petites valeurs de k, le terme de gauche est prépondérant dans la somme (2), et il résulte que les éléments de matrice successifs sont respectivement comme : 1 : 9 : 25,..., et les intensités, par conséquent, comme : 1 : 81 : 625,... La transition : $k \to k+1$ apparaît ainsi comme correspondant à une intensité nettement supérieure à celle des autres transitions possibles. C'est ce résultat qui va nous servir de point de départ, et nous verrons qu'il suffit à lui seul pour permettre de retrouver une forme de l'énergie de transition analogue à celle prévue par le modèle métallique.

Cas de l'éthylène [2].

Nous nous proposons d'exposer le principe de la méthode sur l'exemple particulièrement simple de l'éthylène. Nous partons de l'orbitale moléculaire occupée par les électrons π et que l'on construit à partir des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone liés, en introduisant l'intégrale de recouvrement :

$$S = (\psi_1,\ \psi_2).$$

$$\Phi_1 = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2(1+S)}}. \qquad (3)$$

Il existe un seul niveau du type V, qui serait décrit avec les mêmes notations par :

$$\Phi_2 = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2(1-S)}}. \qquad (4)$$

L'énergie de transition : $E_2 - E_1$ se calcule alors, en principe, en introduisant l'expression de l'hamil-

tonien et on est conduit, de la sorte, à des calculs assez compliqués.

Notre but est de simplifier ces calculs en remarquant que l'existence d'une transition N → V prépondérante nous permet de poser en première approximation :

$$x\Phi_1 = C\Phi_2 \tag{5}$$

où C représente un coefficient de normation. L'orthogonalité de Φ_1 et de Φ_2 suppose :

$$(x\Phi_1,\ \Phi_2) = C(\Phi_2,\ \Phi_1) = 0 \tag{6}$$

ce qui exige l'origine des coordonnées prise au centre de la molécule. Le coefficient de normation se calcule immédiatement et il vient :

$$C^2 = (x\Phi_1,\ x\Phi_1) = \frac{1}{2(1+S)}\int x^2(\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2)d\tau \tag{7}$$

Nous négligerons l'intégrale : $\int x^2\psi_1\psi_2 d\tau$, compte tenu du fait que la valeur maxima de : $\psi_1\ \psi_2$ intervient pour : $x = 0$. Il est cependant possible d'évaluer cette intégrale en opérant en coordonnées elliptiques, de sorte que cette approximation n'est pas essentielle ici. Il vient alors, en introduisant la distance R des deux noyaux de carbone

$$C^2 = \frac{R^2 + 4\xi^2}{4(1+S)}, \quad \text{avec :} \quad \xi^2 = \int x_1^2\psi_1^2 d\tau \tag{8}$$

la notation : x_1 signifiant que l'origine est prise sur

et sa supériorité sur (4), résident dans le fait qu'elle conduit à une évaluation immédiate de l'énergie de transition, et cela sans avoir à préciser la forme de l'hamiltonien H, grâce à l'identité fonctionnelle [3] :

$$Hx. = xH. - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\frac{\partial}{\partial x}. \tag{10}$$

Cette identité permet de calculer immédiatement l'énergie E_2, et il vient :

$$C^2E_2 = (x\Phi_1,\ Hx\Phi_1) = C^2E_1 + \frac{h^2}{8\pi^2 m}. \tag{11}$$

Cette énergie de transition a donc pour valeur, compte tenu de (8) et de (9) :

$$E_2 - E_1 = \frac{h^2(1+S)}{2\pi^2 m\left(R^2 + 24\,\frac{a_0^2}{Z^2}\right)}. \tag{12}$$

On obtient une expression voisine du type prévu par le modèle métallique. En utilisant les valeurs usuelles : R = 1,34 Å, Z = 3,43, S = 0,22 il vient une longueur d'onde d'absorption : 1575 Å. L'accord avec la valeur expérimentale : 1630 Å peut être considéré comme satisfaisant.

Il reste à vérifier le fait que (5) représente sensiblement la même fonction que (4). Comme il s'agit dans les deux cas de fonctions normées, il suffit

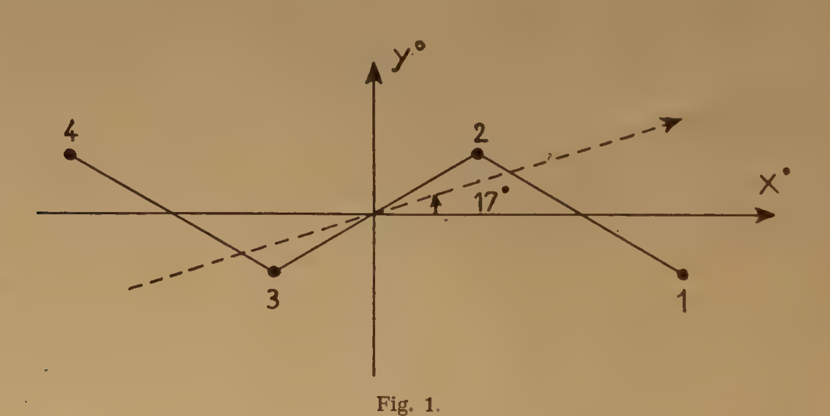


Fig. 1.

le noyau de carbone correspondant. Pour évaluer l'intégrale, il faut préciser la forme des orbitales ψ_{2p_z}. En prenant la forme de Slater, il vient, Z désignant le nombre atomique effectif et a_0, le rayon de l'orbitale 1s de l'hydrogène,

$$\xi^2 = 6\frac{a_0^2}{Z^2}. \tag{9}$$

Ceci posé, l'intérêt de la forme (5) de l'orbitale V,

de former leur produit scalaire qui s'écrit :

$$\frac{1}{C}\int\frac{x(\psi_1^2 - \psi_2^2)}{2\sqrt{1-S^2}}d\tau = \frac{R}{\sqrt{(1-S)(R^2+4\xi^2)}} \neq 1 \tag{13}$$

Cette expression devient égale à l'unité pour : 1 — S = 0,775, soit S = 0,225 ce qui est bien l'ordre de grandeur de la valeur adoptée en général pour l'intégrale de recouvrement (notre valeur 0,2216 — Valeur de Craig : 0,2395.)

La méthode que nous venons d'exposer est généralisable, et nous allons étudier un autre exemple.

Cas du butadiène (*trans*).

La molécule présente un centre de symétrie (fig. 1), de sorte que les M.O. peuvent être classées en symétriques (s) ou antisymétriques (a), relativement à l'inversion.

La théorie L.C.A.O. classique [4] permet de prévoir quatre orbitales moléculaires que nous numérotons dans l'ordre des énergies croissantes :

$$\Phi_1(s),\ \Phi_2(a),\ \Phi_3(s),\ \Phi_4(a)$$

Ces orbitales s'expriment en fonction des orbitales $2p_z$ des quatres atomes de carbone, au moyen des relations :

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= a\psi_1 + b\psi_2 + b\psi_3 + a\psi_4 \\ \Phi_2 &= b\psi_1 + a\psi_2 - a\psi_3 - b\psi_4 \\ \Phi_3 &= b\psi_1 - a\psi_2 - a\psi_3 + b\psi_4 \\ \Phi_4 &= a\psi_1 - b\psi_2 + b\psi_3 - a\psi_4. \end{aligned} \tag{14}$$

Les coefficients : a, b, liés par : $2(a_2 + b_2)^2 = 1$, ont les mêmes valeurs pour ces quatre orbitales à condition de négliger les intégrales de recouvrement. On utilise habituellement l'un des deux systèmes : Hückel ($a = 0{,}3718$; $b = 0{,}6016$), Lennard-Jonnes ($a = 0{,}401$; $b = 0{,}582$).

Dans l'état fondamental (N), les niveaux (1) et (2) sont occupés (fig. 2) et la transition électronique

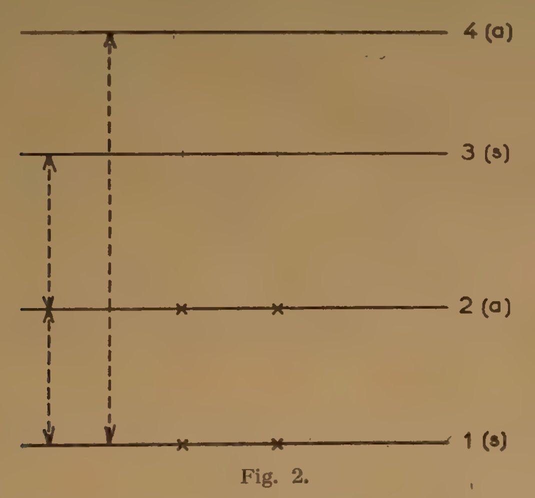


Fig. 2.

correspondant à la plus grande longueur d'onde est $2 \to 3$. Le calcul de l'énergie de transition peut encore s'effectuer en utilisant la même méthode que dans le cas de l'éthylène. La différence est que l'on peut avoir, à côté d'une transition électronique entre les niveaux 2 et 3, une autre transition entre les niveaux 2 et 1. Cette dernière transition ne peut évidemment se manifester pratiquement, du fait que le niveau 1 est occupé, mais ceci implique que (5) doit être remplacé par :

$$x\Phi_2 = C_{21}\Phi_1 + C_{23}\Phi_3. \tag{15}$$

Nous avons montré, dans le cas de l'éthylène, que le développement (5) pouvait être considéré comme représentant très approximativement la réalité. La même vérification est possible ici et nous nous limiterons pour réduire les calculs à l'approximation dans laquelle on néglige les intégrales de recouvrement. Dans ces conditions, la validité du développement (15) implique :

$$(x\Phi_2,\ x\Phi_2) = C^2 = C_{21}^2 + C_{23}^2 \tag{16}$$

La vérification est immédiate en utilisant la forme (14) des orbitales. Il vient, avec les mêmes notations que pour l'éthylène, et l'origine des coordonnées étant prise au centre de la molécule :

$$\begin{aligned} C^2 &= \xi^2 + 2(b^2x_1^2 + a^2x_2^2). \\ C_{12} &= (x\Phi_2,\ \Phi_1) = 2b(x_1 + ax_2) \\ C_{23} &= (x\Phi_2,\ \Phi_3) = 2(b^2x_1 - a^2x_2). \end{aligned} \tag{17}$$

On voit alors que, compte tenu de la condition de normation entre a et b, la relation (16) est vérifiée dans la mesure où ξ peut être considéré comme négligeable devant la longueur de la molécule.

Il est donc encore ici possible de postuler la validité de (15) et d'utiliser cette relation pour le calcul de l'énergie de transition. Le calcul qui a conduit à (11) conduit alors sans difficultés, compte tenu de (16), à :

$$C^2_{23}(E_3 - E_2) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} + C^2_{21}(E_2 - E_1). \tag{18}$$

La différence avec le cas de l'éthylène réside dans le fait que le calcul de l'énergie de transition : $E_3 - E_2$ exige la connaissance de : $E_2 - E_1$. On peut penser évaluer cette dernière énergie de la même manière en considérant les transitions à partir de (1) qui conduisent à 2 et 4. Il vient :

$$x\Phi_1 = C_{12}\Phi_2 + C_{14}\Phi_4. \tag{19}$$

Le coefficient C_{12} est donné par (17) et il vient pour l'autre :

$$C_{14} = (x\Phi_1,\ \Phi_4) = 2(a^2x_1 - b^2x_2). \tag{20}$$

L'analyse de la relation (16) se vérifie également sans difficultés et il vient :

$$C^2_{12}(E_2 - E_1) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} + C^2_{14}(E_4 - E_1). \tag{21}$$

Ces relations étant établies, nous allons montrer comment elles peuvent servir pratiquement au calcul des énergies de transition. La particularité du problème que nous traitons réside dans l'absence d'axes de symétrie de la molécule, de sorte que l'on doit envisager le rôle de l'orientation de l'axe Ox. Le choix de la figure (1) correspond aux valeurs

suivantes des coordonnées des atomes 1 et 2, obtenues en supposant l'angle des liaisons égal à 120° :

$$x_1^0 = 3R\sqrt{3}/4, \qquad y_1^0 = -R/4 \qquad (22)$$
$$x_2^0 = R\sqrt{3}/4, \qquad y_2^0 = R/4.$$

Relativement à un axe d'angle α avec la direction initiale, il vient alors :

$$x_1 = \frac{R}{4}(3\sqrt{3}\cos\alpha + \sin\alpha) \qquad (23)$$
$$x_2 = \frac{R}{4}(\sqrt{3}\cos\alpha - \sin\alpha).$$

Ceci posé, il faut bien remarquer que si les développements (15) et (19) étaient rigoureux, le choix de la direction de l'axe Ox ne devrait avoir aucune importance pour le calcul de l'énergie de transition. Comme il ne s'agit que d'une représentation approchée, il faut s'attendre à une dépendance et choisir en conséquence cette direction, de manière à obtenir les résultats les meilleurs.

En ce qui concerne tout d'abord (19), il paraît indiqué de prendre l'axe Ox tel que le coefficient C_{14} soit nul, ce qui conduit a :

$$\text{tg}\,\alpha = \sqrt{3}\,(8a^2 - 1) = 0{,}18. \qquad (24)$$

Cette condition paraît d'autant plus favorable qu'elle est assez voisine de celle qui correspond au maximum de C_{12}, soit : $\alpha = 0$. En adoptant (24), on se débarrasse de : $E_4 - E_1$, de sorte que l'énergie : $E_2 - E_1$, calculée à partir de (21), correspond à une longueur d'ondes : $\lambda_{12} = 3\,653$ A.

Il reste maintenant à calculer λ_{23}. On pourrait être tenté d'en user de même avec (18), en opérant avec une direction de l'axe Ox telle que : $C_{21} = 0$. Il n'est pas certain que ce soit la condition la plus favorable, et ce ne serait vraisemblablement pas le cas si ce choix de l'axe Ox correspondait à une valeur particulièrement faible de C_{23}. Il paraît tout aussi indiqué de se placer dans le cas où le coefficient C_{23} est maximum, de manière que Φ_3 soit prépondérant dans la décomposition de : $x\Phi_2$. Ces deux manières de conduire les calculs ont respectivement pour résultats :

$\alpha = 90°$,	$\alpha = +17°$,
$C^2_{21} = 0$,	$C^2_{21} = 1{,}061 . 10^{-16}$,
$C^2_{23} = 0{,}1207 . 10^{-16}$,	$C^2_{23} = 1{,}420 . 10^{-16}$,
$\lambda_{23} = 393$ Å.	$\lambda_{23} = 2376$ Å.

L'orientation correspondant au maximum de C_{23} fournit une longueur d'onde voisine de la valeur expérimentale (2 100 A), alors qu'on en est très loin dans le premier cas, qui correspond à une très mauvaise représentation de la fonction $x\Phi_2$. Autrement dit, il convient de prendre pour direction Ox, celle du moment électrique de la transition étudiée.

***

En conclusion, la méthode qui vient d'être exposée pour le calcul des énergies de transition présente une certaine analogie avec l'utilisation du modèle métallique. Les deux méthodes parviennent à exprimer l'énergie de transition sans faire appel à des quantités énergétiques, en particulier à la grandeur de la charge élémentaire qui conditionne l'énergie potentielle de l'électron. En fait, les grandeurs énergétiques interviennent implicitement puisqu'elles conditionnent la structure et les dimensions des molécules qui interviennent dans les calculs. Nous retrouvons ainsi des expressions ayant la forme prévue par l'emploi du modèle métallique, tout en conservant la forme L.C.A.O. des orbitales moléculaires. Ces calculs sont sensiblement plus longs que ceux obtenus à l'aide du modèle métallique, mais ils n'exigent aucune correction arbitraire et ils éclairent un peu l'origine des bons résultats obtenus par ce dernier. Il semble que le succès du modèle métallique soit lié au fait que le calcul de l'énergie de transition fait intervenir l'intégrale : $\int x_2\Phi_2 d_z$, dont l'évaluation est peu sensible au fait que la densité Φ_2 soit concentrée au voisinage des atomes ou, au contraire, répartie d'une manière continue le long de la chaîne.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mme S. Regnier et J. Barriol. — *Colloque de Bordeaux*, 1956.

(2) J. Barriol et J. Regnier. — *Journal de Physique et le Radium*, 1954, **15**, 528 et 1955, **16**, 641.

(3) J. Barriol et J. Regnier. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 307.

(4) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Physics.*, 1939, **7**, 121.

N° 96. — SUR LA RELAXATION MECANIQUE DES MATIÈRES PLASTIQUES

par Arno K. SCHULZ

[*Institut de Physique, Université de la Sarre, Sarrebruck.*]

(*Manuscrit reçu le* 25-5-56.)

SOMMAIRE

On a examiné l'absorption mécanique et le module de torsion du polyméthylméthacrylester, du polychlorofluoréthylène et du polytétrafluoréthylène à l'aide de vibrations libres de torsion d'une fréquence de 0,1 à 1 Hz pour des températures de — 170° C jusqu'à + 315° C maximum. Les phénomènes de dispersion ont été représentés en fonction de la température et en fonction de la structure. Ils sont discutés à l'aide de modèles mécaniques.

Introduction

Le comportement visco-élastique des matériaux non gazeux est limité d'une part par la loi de Newton, valable pour des liquides :

(1) $$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



Fig. 1.

ε = déformation.
σ = tension appliquée.
η = viscosité.

qui représente la vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ en fonction de la tension σ qui la produit. D'autre part, pour des substances parfaitement élastiques aux fréquences appliquées, il est limité par la loi de Hooke :

(2) $$\sigma = G.\varepsilon$$

Suivant la déformation choisie, G représente soit le module d'élasticité, soit le module de tension.



Fig. 2.

Selon la loi de Hooke, une substance parfaitement élastique est comparable à un ressort soumis à une pression ou à une traction. La loi de Newton pour la viscocité peut être remplacée par un piston, frottant dans un cylindre.

Les deux lois mentionnées limitent le domaine de la visco-élasticité. Les substances, qui appartiennent à ce domaine obéissent, quelles que soient la température et la fréquence, plus ou moins à un des deux cas limites. En général, leur réaction visco-élastique aux forces de pression ou de traction peut être représentée par une combinaison de tels modèles, dont ceux de Voigt et de Maxwell peuvent être considérés comme les types standards. Dans le modèle de Voigt, le mécanisme consiste en un cylindre et un piston qui sont montés en parallèle avec un ressort, tandis que, d'après Maxwell, les deux parties sont montées en série.

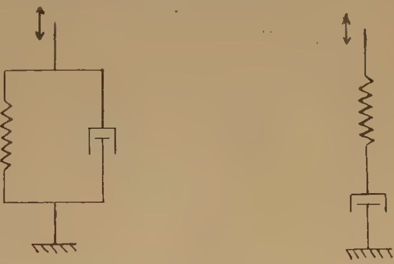


Fig. 3. — Modèle de Voigt.   Fig. 4. — Modèle de Maxwell

D'après les équations (1) et (2), on a pour les modèles de VOIGT et de MAXWELL :

$$(3)\qquad \sigma = G.\varepsilon + \eta\frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (4)\qquad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{G}\frac{d\sigma}{dt}.$$

On peut facilement distinguer les limites de capacité des deux mécanismes (3) et (4). Tandis qu'avec le modèle de VOIGT on peut représenter les déformations avec pertes, il est impossible de représenter des phénomènes de relaxation pour des déformations constantes (diminution asymptotique de la tension), telles qu'elles sont réalisables à l'aide du modèle de MAXWELL. Un désavantage du modèle de MAXWELL est qu'il ne permet pas une relaxation de déformation, quand on supprime soudainement la tension. On voit, qu'on obtiendra un mécanisme exigé en montant en parallèle un ressort élastique (2) avec le modèle de MAXWELL (4). Des équations (2) et (4) on aura pour cas une relation de la forme suivante :

$$\sigma + a\sigma' = b\varepsilon + c\varepsilon'$$

ou en utilisant d'autres constantes :

$$(5)\qquad \sigma + \tau_\varepsilon\sigma' = G_0(\varepsilon + \tau_\sigma\varepsilon')$$

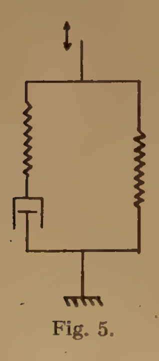


Fig. 5.

qui est la forme la plus répandue d'une équation différentielle linéaire homogène reliant la tension et la déformation.

Des matériaux, dont le comportement visco-élastique répond à cette relation s'appelent des solides linéaires idéaux. Au cas, où l'on applique soudainement à un instant $t = 0$ une déformation constante $\varepsilon(t) = \varepsilon_0$, on aura :

$$\sigma(t) = G_0\varepsilon_0 + (\sigma_0 - G_0\varepsilon_0)e^{-\frac{\tau_\varepsilon}{t}}$$

tandis que pour le cas d'une tension $\sigma(t) = \sigma$, on obtiendra pour le déformation :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{G_0} + \left(\varepsilon_0 - \frac{\sigma_0}{G_0}\right)e^{-\frac{t}{\tau_\sigma}}.$$

Cela veut dire, que la signification des constantes de l'équation (5) est donnée par :

τ_ε; (τ_σ) = durée, d'après laquelle la tension (la déformation) à déformation constante (à tension constante) s'est abaissée à $1/e$ de sa valeur finale.

On voit donc, que la tension finale et la formation finale sont données par :

$$G_0\varepsilon \qquad \text{et} \qquad \frac{\sigma_0}{G_0}$$

avec G_0 = module élastique relaxé = module à à des tensions variant très lentement, c'est-à-dire pour des fréquences $\nu \to 0$

G_∞ = module pour des tensions variant très rapidement, module pour des fréquences $\nu \to \infty$.

Pour de très petits intervalles de temps δt et de petits variations de tension $\Delta\varepsilon$ et de déformation $\Delta\sigma$, on obtiendra de l'équation (5) par intégration (1) :

$$\Delta\sigma = G_0\frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon}\Delta\varepsilon$$

avec

$$G_0\frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} = G_\infty$$

d'où

$$\frac{G_0}{G_\infty} = \frac{\tau_\varepsilon}{\tau}$$

Avec une déformation et une tension périodiques :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}; \qquad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

on aura à partir de l'équation (5) :

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = G^* = G_0\frac{1 + i\omega\tau_\sigma}{1 + i\omega\tau_\varepsilon}$$

où avec les moyennes géométriques

$$\tau = \sqrt{\tau_\varepsilon\tau_\sigma}; \qquad \bar{G} = \sqrt{G_0 G_\infty}$$

$$G^* = G' + iG''$$

avec

$$(6)\qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{G''}{G'} = \frac{G_\infty - G_0}{\bar{G}}\cdot\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$(7)\qquad \frac{1}{G'} = \frac{1}{G_\infty} + \left(\frac{1}{G_0} - \frac{1}{G_\infty}\right)\frac{1}{1(\omega\tau)^2}$$

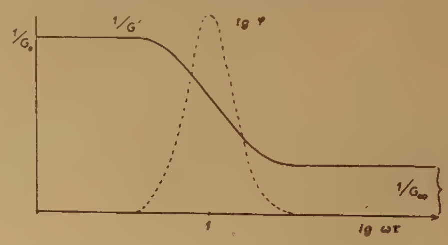


Fig. 6. — $1/G'$ et tg α en fonction de lg $\omega\tau$.

Résultats :

Les méthodes les plus connues pour l'étude expérimentale des phénomènes de relaxation mécanique sont d'une part la mesure de la vitesse du son et celle de l'absorption ([2, 3, 4, 5]), d'autre part la mesure des ondes stationnaires ([6]) et des vibrations libres de torsion ([7, 8, 9]), et la mesure de l'élasticité de répulsion ([7, 8]).

Nous avons obtenu nos résultats de mesure par des expériences de torsion (fréquences : $\nu = 0{,}1\ldots 1$ Hz) avec des éprouvettes de coupe rectangulaire. Les substances étudiées étaient les suivantes : polyméthylméthacrylester, polychlorotrifluoréthylène et polytétrafluoréthylène.

En partant de l'équation pour des vibrations amorties :

$$A = A_0\, e^{-kt}\, e^{j\omega t}$$

nous avons mesuré le décrément logarithmique

$$\Lambda = k\Theta$$

Θ = Durée d'une vibration.
k = Constante d'amortissement.

tandis que nous avons obtenu le module dynamique $\tilde{G}$ au moyen de la théorie à partir de la fréquence propre des vibrations de torsions et des dimensions des échantillons ([10, 11]) :

$$\tilde{G} = 4\pi^2 \cdot \frac{3.l.7}{b^3.d\left(1 - 0{,}63\,\dfrac{b}{d}\right)}\,\nu^2$$

l = longueur de l'éprouvette
d = largeur de l'éprouvette
b = épaisseur de l'éprouvette
I = moment d'inertie

On voit qu'on obtient pour le polyméthylmethacrylester deux maxima d'amortissement bien déterminés à + 3° C (0,25 Hz) et à + 119° C (0,1 Hz) environ.

Le polychlorotrifluoréthylène a des maximas d'amortissement à environ — 35° C (0,9 Hz) et à + 92° C (0,25 Hz) et un décrément infini à + 208 °C (0,1 Hz).

Pour le polytétrafluoréthylène on trouve des maxima à — 103° C (0,4 Hz), + 14° C (0,7 Hz), et une augmentation de l'amortissement près de + 310° C (0,1 Hz).

Discussion des résultats :

Aux températures voisines d'un maximum d'amortissement correspond, d'après les figures 7, 8, 9, une forte diminution du module $\tilde{G}$. En ce qui concerne

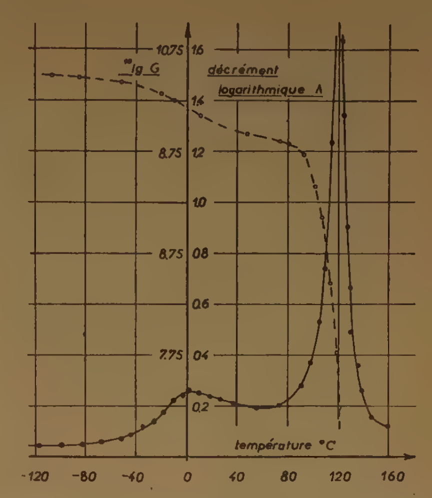


Fig. 7. — Logarithme du module de torsion $\tilde{G}$ ($\tilde{G}$ est en unités cgs) et le décrément logarithmique du polyméthylméthacrylester en fonction de la température.
Fréquence : 0,2... 1 Hz.

nos modèles décrits ci-dessus (5), on peut dire que, pour des températures basses, le temps de relaxation τ est très grand en comparaison du

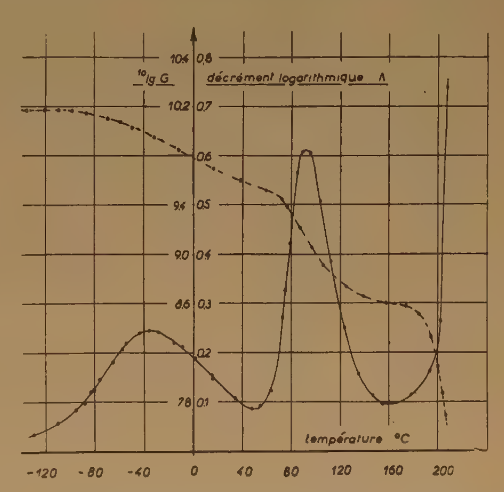


Fig. 8. — Logarithme du module de torsion $\tilde{G}$ ($\tilde{G}$ en unités sgc) et le décrément logarithmique du polychlorotrifluoréthylène en fonction de la température.
Fréquence : 0,2... 1 Hz.

temps de vibration de notre système. Cela veut dire que pour ces fréquences de vibrations libres le piston (fig. 5) est pratiquement bloqué dans le cylindre, de sorte qu'il n'y pas de pertes mécaniques dans ce domaine de température. Le schéma équivalent consiste seulement en deux ressorts de HOOKE. (Pour la relation entre le module et la température voir 7 et 8.)

Quand la température s'élève, l'amortissement atteint son maximum (diminution de $\bar{G}$, $\omega\nu \gtrsim 1$), le frottement du piston diminue constamment jusqu'au déblocage. Les pertes par friction deviennent enfin négligeables et ainsi le mécanisme du ressort-piston devient inefficace. Dans la même mesure l'importance du ressort monté en parallèle augmente pour le comportement de tout le mécanisme. Admettons que ce mécanisme parfaitement élastique consiste aussi en un ressort et un modèle de MAXWELL, mais que le temps de relaxation τ_2 propre à ce piston ne soit comparable avec la durée d'une vibration que pour des températures plus élevées. En augmentant la température, on parvient automatiquement à un deuxième domaine de dispersion, dont la situation est définie par $\omega\tau_2 \gtrsim 1$. On voit que, — dans chaque domaine de dispersion, — le nombre de mécanismes de cohésion déterminant le comportement élastique de la matière diminue d'une unité. Quand les domaines de dispersion se rapprochent, les courbes de dispersion se superposent plus ou moins. En particulier, pour un spectre de temps de relaxation, les courbes de dispersion deviennent plus larges.

Le polychlorotrifluoréthylène représente un exemple de domaines de dispersion assez bien séparés. Entre les maxima le décrément logarithmique diminue plus ou moins vers zéro, tandis que pour le polytétrafluoéthylène les domaines de dispersion ont une influence assez bien importante l'une sur l'autre.

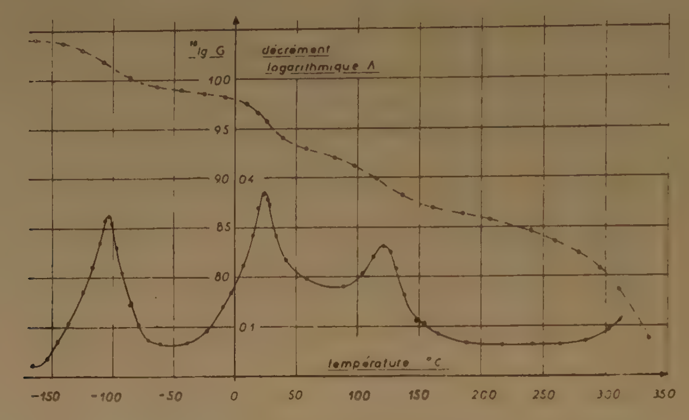


Fig. 9. — Logarithme du module de torsion G (G en unités cgs) et le décrément logarithmique du polytétrafluoréthylène en fonction de la température.
Fréquence : 02..., 1Hz.

En cherchant quels schémas équivalents représentent les phénomènes de relaxation que nous venons de traiter, on obtient en principe les modèles suivants :

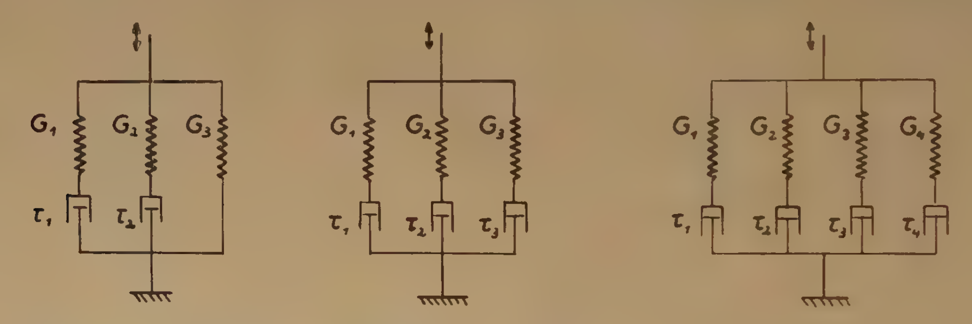


Fig. 10. — Modèles pour le comportement viscoélastique du *a*) polyméthylméthacrylester, *b*) polychlorofluoréthylène, *c*) polytétrafluoréthylène.

Pour le cas où le décrément logarithmique entre deux maxima tend vers zéro ou que deux domaines de dispersion se sont superposés en partie sans que cela n'aie d'influence sur les grandeurs des maxima voisins, de tels modèles composés peuvent être calculés de sorte qu'ils correspondent aux courbes données par des expériences (JENCKEL [8]).

Nous avons fait un tel calcul en admettant des temps de relaxation discrets ($\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$) pour le polychlorofluoréthylène. Dans ce cas on trouve le décrément logarithmique de chacun des deux premiers domaines de dispersion selon la figure 5 et celui de la

température plus haute à l'aide d'un modèle de Maxwell (fig. 2). En suite, on obtient le décrément du système entier par superposition de ces trois courbes, dont les deux premières (maxima du décrément logarithmique à — 35° C et + 92° C) sont données par une relation de la forme suivante (Jenkel [8]) :

$$\Lambda_n = f(\tau_n) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{3u + 3v + 2\nu}{u - v}$$

avec

$$u_1 v = \sqrt[3]{-q \pm \sqrt{q^2 + p^3}}$$

$$q = \left(\frac{\xi}{3} - \frac{\nu^2}{9}\right); \qquad \nu = \frac{1}{\tau_n}; \qquad \xi = \frac{D_a + D_b}{7}$$

$$\rho = \frac{1}{7} \cdot \frac{D_b}{\tau_n}$$

J = moment d'inertie.
τ_n = temps de relaxation du mécanisme de Maxwell pour lequel, — dans le domaine examiné, — $\omega\tau \gtrsim 1$.
D_a = couple directeur du modèle de Maxwell, caractérisé par $\omega\tau \gtrsim 1$.
D_b = la somme des couples directeurs des mécanismes, caractérisés par $\omega\tau \sim \infty$.

La troisième courbe pour le décrément logarithmique correspond à un simple modèle de Maxwell (fig. 2) (3) :

$$\Lambda = f(\tau_3) = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4 \cdot D_3 \cdot \tau_3^2}{7} - 1}}.$$

Par comparaison avec les valeurs expérimentales on obtient $\tau = f(T)$ et par conséquent $\Lambda_n = f(T)$.

A l'aide de la théorie de St. Venant (8, 10, 11) on obtient pour les modules des différents mécanismes de cohésion :

$G_1 = 2{,}3 \cdot 10^9$(cgs) $G_2 = 4{,}0 \cdot 10^9$(cgs) $G_3 = 1{,}0 \cdot 10^{10}$(cgs).

Schmieder et Wolf (9) ont examiné dans un travail détaillé l'influence de la constitution chimique sur la situation des domaines de transformation en partant de polyesters réticulés et amorphes qui se distinguent par un unique domaine simple de dispersion.

En général, nous pouvons dire que tous les éléments qui rendent les molécules en chaîne plus encombrantes déplacent le domaine de dispersion vers de plus hautes températures. D'après les mesures de Schmieder et Wolf (9) le polystyrol :

```
 [  H     H    ]
 [  |     |    ]
 [ —C ——— C—   ]
 [  |     |    ]
 [  H    C6H5  ]n
```

— avec un domaine de dispersion près de — 62° C (1,2 Hz) — peut être cité comme exemple.

Par contre, la région de ramollissement correspondante du polyvinylcarbazol :

```
 [  H           H    ]
 [  |           |    ]
 [ —C ————————— C—   ]
 [  |           |    ]
 [  H           N    ]
 [   (carbazole: two benzene rings) ]n
```

est située à + 208° C (1,1 Hz) à cause du groupe de carbazol beaucoup plus encombrante que celle du benzène.

Pour le polyméthylméthacrylester (voir la figure 7) :

```
 [  H   CH3     ]
 [  |   |       ]
 [ —C — C—      ]
 [  |   |       ]
 [  H   C = O   ]
 [      |       ]
 [      O       ]
 [      |       ]
 [      CH3     ]n
```

la température correspondante est d'environ + 119° C (0,1 Hz). Le mécanisme caractérisant ce domaine de températures, c'est à dire G_2 et τ_2 de la figure 10 *a*, provient des forces principales des valences qui sont surmontées thermiquement (7), tandis que le maximum secondaire à environ + 3° C (0,25 Hz) peut être attribué, — d'après les recherches de Satverman et collaborateurs, — au dégel du groupe de mèthyl. G_3 représente l'élasticité des chaînes flexibles et courbées.

Le polychorofluoréthylène et le polytétrafluoréthylène montrent trois ou quatre maxima, d'où — d'après Schmieder et Wolf (9) — on peut conclure que ces substances sont en partie cristallisées. Selon Schmieder et Wolf de telles substances sont constituées en principe d'une phase amorphe normale, d'une phase amorphe pressée et tendue par les régions cristallines. Dans ce cas le ramollissement des parties amorphes a lieu à des températures inférieures, tandis que les parties cristallines fondent à des températures supérieures.

Un exemple que nous voulons citer, c'est le polyéthylène :

$$[-CH_2 - CH_2 -]_n$$

dont on attend, à cause de sa structure simple, un domaine de dispersion à des températures plus basses. Mais, à cause de son caractère en partie cristallin, on obtient selon Schmieder et Wolf en

tout trois différents domaines de dispersion : celui de la partie amorphe à — 140° C (12,1 Hz,) celui de la phase « amorphe pressée » à — 25° C (5,6 Hz_1 et elui de la partie cristalline à + 65° C (1,64 Hz).

Les mesures de SCHMIEDER et WOLF montrent que — en remplaçant toujours le quatrième atome d'hydrogène par un atome de chlore (chlorure de vinyl) :

$$[-CH_2-CHCl-]_n$$

la cristallisation est évitée. En principe, on obtient un domaine de dispersion à une température de + 93° C (1 Hz) marqué par une valeur infinie du décrément logarithmique. (A — 30° C nous avons un second domaine d'amortissement relativement petit.)

En substituant à l'atome de chlore (rayon = 1,72 Å) un atome de fluor plus petit (rayon = 1,33 Å), on aura le fluorure de polyvinyle :

$$[-CH_2-CHF-]_n$$

Au point de vue de la structure on se rapproche ainsi du polyéthylène. D'après les mesures de SCHMIEDER et WOLF, le fluorure de polyvinyle est en partie cristallisée. A cause de la structure de la valence C — F moins encombrante (environ 1,4 Å) que la valence C — Cl (environ 1,77 Å), le domaine de ramollissement du fluorure de polyvinyle s'est abaissé de + 93° C (chlorure de polyvinyle, 1 Hz) à 20° C (15 Hz), malgré le moment dipôlaire plus grand, — tandis que les trois maxima du décrément logarithmique sont situés à de plus hautes températures que ceux du polyéthylène, probablement à cause du momect électrique.

Si l'on ne remplace pas l'atome de chlore du chlorure de polyvinyle, mais tous ses atomes d'hydrogène par des atomes de fluro (polychlorotrifluoréthylène) :

$$[-CF_2-CFCl-]_n$$

on obtient, d'après la figure 8, une substance partiellement cristallisée, dont le point de ramollissement de la phase amorphe est à — 35° C (0,9 Hz), celui de la phase [6] amorphe pressée » à — 92° C (0,25 H_1) et le point de fusion de la partie cristalline à + 208 (0,1 Hz).

En remplaçant encore l'atome de chlor du polychlorotrifluoréthylène par un atome de fluor, on obtient une structure semblable à celle de polyéthylène (domaine de fusion amorphe : — 140° C à 12,1 H_1) :

$$[-CF_2-CF_2-]_n$$

En comparaison avec le polychlorotrifluoréthylène, le domaine de ramollissement des parties du polytetrafluoréthylène s'est déplacé vers des températures plus basses (— 103° C à 0,4 Hz) à cause de l'encombrement plus faible et de la plus grande symétrie (= polarité moins élevé). L'augmentation de l'amortissement au-dessus de + 300° C montre la fusion du mécanisme G_4 de la figure 10 *c*.

Pour les mesures des substances qui sont normalement cristallisées en partie, il faut noter que les résultats dépendent de leur vie antérieure. Ainsi, par des mesures des polymères mélangés de vinylevinylidène, SCHMIEDER et WOLF ont montré, qu'on peut obtenir suivant le temps de refroidissement de l'état visqueux soit l'état parfaitement amorphe, soit différents états partiellement cristallins. Ils ont montré d'ailleurs que, pour le cas d'une substance amorphe, on peut obtenir en élévant la température un maximum de module G à cause de la cristallisation due au réchauffement, — ainsi que, lors de nos mesures de la constante diélectrique de la glycérine liquide, vitreuse et cristalline ([5]) nous avons pu trouver à notre gré dans le domaine de cristallisation toutes les valeurs pour la constante diélectrique situées entre les valeurs représentant l'état parfaitement amorphe et l'état parfaitement cristallin.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. ZENER. — *Elasticity and anelasticity of metals*, The University of Chicago Press, 1952.
(2) H. O. KNESER. — *Koll. Z.*, 1953, **134**, I, 20.
(3) H. O. KNESER. — *Erg. d. exakr. Naturwissenschaft.*, 1949, **22**, 123.
(4) A. K. SCHULZ. — *Z. f. angew. Physik*, 1955, **7**, III, 144.
(5) A. K. SCHULZ. — *Z. Naturforschung*, 1954, **9a**, XI, 944.
(6) G. BECKER. — *Koll. Z.*, 1955, **140**, 1, 1.
(7) E. JENCKEL. — *Koll. Z.*, 1954, **136**, II/III, 142.
(8) E. JENCKEL. — *Z. f. Naturforschung*, 1952, **7a**, 305, 619, 800.
E. KLEIN. — *Z. f. Naturforschung*, 1953, **8a**, 255.
(9) K. SCHMIEDER et K. WOLF. — *Les phénomènes de relaxation des hautes polymères*, voir la référence : Congrès de Marburg 1953 : *Relaxation de la matière*.
(10) K. SCHMIEDER et K. WOLF. — *Koll. Z.*, 1952, **65**, 127.
(11) AUERBACH. — *Winkelmann* : *Handbuch der Physik*. 2e édition, 1908, I, 664.

N° 97. — RECHERCHES SUR LA REPARTITION DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LES MOLÉCULES

II. — Retour sur l'effet de la liaison chimique.

par Monique ROUX, Sylvette BESNAINOU et Raymond DAUDEL

Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité,

155, *rue de Sèvres, Paris* (15e).

(*Manuscrit reçu le* 15.6.56.)

SOMMAIRE

On poursuit l'étude de la fonction δ (M) introduite dans le précédent article de cette série pour représenter l'effet de la liaison chimique sur la répartition de la densité électronique dans les molécules.

On montre que celle-ci met nettement en évidence l'appel d'électron entre les noyaux qui se produit dans le cas des liaisons homopolaires ainsi que le transfert de charge caractéristique des liaisons hétéropolaires. On utilise également cette fonction dans l'étude de la polarisation d'un atome de carbone sous l'influence d'une liaison chimique.

Chemin faisant, on souligne la différence profonde qui existe dans la représentation du phénomène de liaison chimique selon que l'on utilise une fonction du type de Heitler et London ou une fonction du type de James et Coolidge.

I. — Col et Mont de Densité associés à la Liaison chimique.

Dans un récent mémoire (1), nous avions noté que dans la molécule de lithium à l'idée de liaison chimique s'associe non pas un col mais un mont de densité. C'est en tout cas le résultat que nous avions obtenu en calculant cette densité à partir de la fonction de Coulson et Duncanson (2).

A la fin de notre article nous faisions remarquer que, selon l'usage, il est difficile de garantir l'exactitude de ce résultat puisque l'on doit se contenter d'utiliser des fonctions approximatives.

Il est donc utile de contrôler sa solidité en cherchant à voir s'il se retrouve quand on utilise d'autres fonctions d'onde approchées que celle de Coulson et Duncanson.

Partant des orbitales de Duncanson et Coulson (3) :

$$1s = \sqrt{\frac{\mu^3 a^3}{\pi}}\, e^{-\mu a r}$$

$$2s = \sqrt{\frac{\mu^5}{3\pi N}}\left[r e^{-\mu r} - \frac{3A}{\mu}\, e^{-\mu b r}\right]$$

$$2p = \sqrt{\frac{\mu^5 c^5}{\pi}}\left[r \cos\theta\, e^{-\mu c r}\right]$$

nous avons utilisé selon la technique habituelle une fonction d'onde construite à l'aide d'un déterminant contenant l'orbitale de liaison :

$$2\sigma = N'[2s_a + \lambda . 2p_a + 2s_b + \lambda . 2p_b].$$

Suivant Pauling (4), nous avons adopté :

$$\lambda = 0.163$$

Avec cette nouvelle fonction, on retrouve un mont de densité au milieu de la liaison Li_2.

Le résultat signalé dans notre précédent mémoire se trouve ainsi consolidé. Il donne à cette molécule une physionomie très particulière.

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'avec les diverses fonctions d'onde auxquelles il sera fait allusion au cours de cet article cet événement ne se produit ni pour H_2, ni pour LiH.

II. — Note complémentaire sur la fonction δ(M) représentative de l'effet de la liaison chimique.

a) *Cas de la molécule d'hydrogène* H_2.

Nous avons déjà donné quelques indications dans

l'article déjà cité sur la forme de la fonction :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M)$$

qui mesure très directement l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique d'une molécule. Le cas de la molécule H_2 est particulièrement intéressant car on dispose pour effectuer cette étude des fonctions d'onde exceptionnellement bonnes : celles de JAMES et COOLIDGE (5).

Pour effectuer le calcul de la densité ρ nous avons choisi la fonction à 5 termes (*) :

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{-\delta(\lambda_1+\lambda_2)}[4{,}47558 + 0{,}00483(\mu_1^2 + \mu_2^2) - 0{,}60975(\lambda_1 + \lambda_2) - 0{,}5594\, \mu_1\mu_2 + 0{,}39834\, u]$$

avec :

$$\lambda_1 = \frac{r_{1a} + r_{1b}}{R}, \qquad \lambda_2 = \frac{r_{2a} + r_{2b}}{R},$$

$$\mu_1 = \frac{r_{1a} - r_{1b}}{R}, \qquad \mu_2 = \frac{r_{2a} - r_{2b}}{R},$$

$$\frac{2r_{12}}{R} = u.$$

étant entendu que r_{a1} note la distance du point de recherche de l'électron 1 au noyau *a* et que les autres variables r_{1b}, r_{2a} r_{2b}, r_{12}, ont des significations

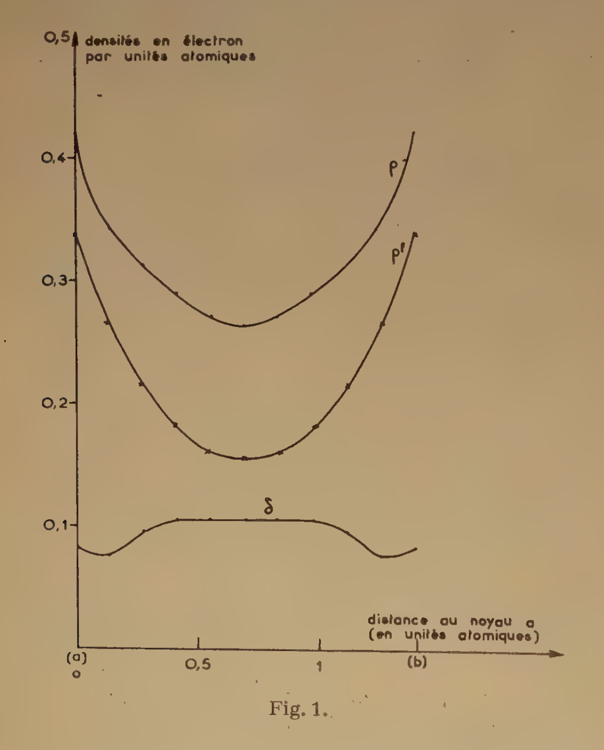


Fig. 1.

analogues et que R (distance des noyaux) est ici prise égale à 1,4 unités atomiques.

(*) L'énergie de dissociation électronique D_e correspondant à cette fonction est de 4,504 e.v. (valeur expérimentale : 4,72).

La figure 1 montre la variation de la densité ρ (M) ainsi obtenue le long de la ligne des noyaux. La même figure comprend la représentation de la fonction ρ^f (M) calculée sans approximation et la valeur de δ (M).

On voit que l'effet de la liaison correspond à une augmentation considérable (près de 70 %) de la densité électronique entre les noyaux.

A titre comparatif, nous avons refait les mêmes calculs à l'aide de la fonction de HEITLER et LONDON (6) (*). La figure 2 montre le résultat de ce travail.

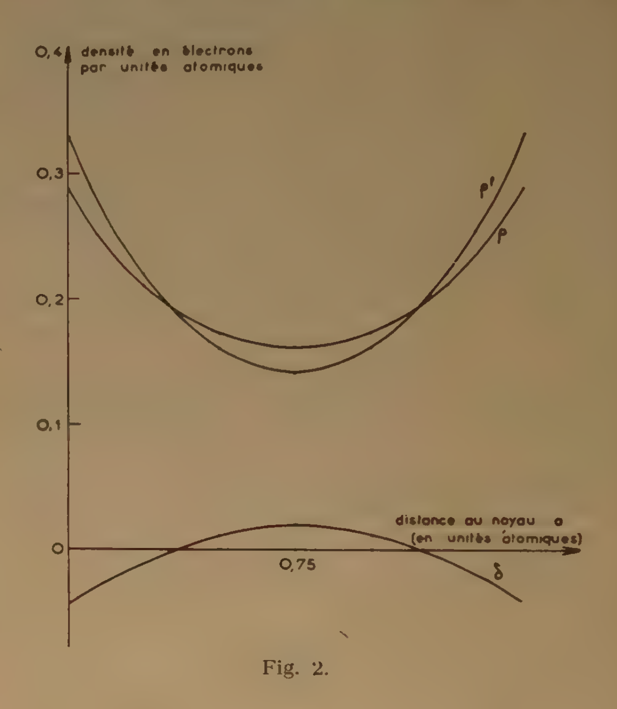


Fig. 2.

On voit qu'ici la fonction δ reste très faible sauf près des noyaux. *L'approximation de Heitler et London revient donc ici à sous-estimer considérablement l'effet de la liaison chimique sur la densité électronique.*

b) *Cas de l'hydrure de lithium.*

Les formes observées jusqu'ici pour la fonction δ (M) conservent cependant *quelques points communs.* Elles ont toutes un maximum au milieu de la liaison. Au voisinage des noyaux, elles peuvent être positives (H_2, Li_2) ou négative (naphtalène). Nous avons vérifié que le passage de la fonction d'onde utilisée pour décrire la molécule Li_2 dans notre premier article à celle choisie dans la première section de celui-ci ne modifie pas appréciablement la forme de δ (M).

(*) Rappelons qu'elle correspond à la valeur $D_e = 3{,}14$ e.v.

Nous allons montrer que ces deux conclusions ne sont pas générales. Nous avons, en effet, observé :

1°) que dans le cas de l'hydrure de lithium la forme de la fonction δ est très différente de celles rencontrées jusqu'ici ;

2°) que cette forme est très sensible à des modifications même assez légères de l'approximation utilisée dans le calcul de la fonction d'onde.

Pour étudier la molécule LiH, nous avons utilisé les fonctions d'onde proposées par I. FISCHER (7). Elles sont construites sur les fonctions atomiques de DUNCANSON et COULSON avec :

$$\mu a = \mu b = 2{,}69 ; \quad \mu = 0{,}658 ; \quad \mu c = 0{,}545$$

pour le lithium, et :

$$\mu a = 1$$

pour l'hydrogène.

La liaison est représentée par l'orbitale :

$$\varphi = \alpha(2s_{\mathrm{Li}}) + \beta(2p_{\mathrm{Li}} (+ x(1s^{\mathrm{H}}).$$

La courbe 1 de la figure 3 montre l'aspect de la variation quand on prend d'autorité $\beta = 0$ (la

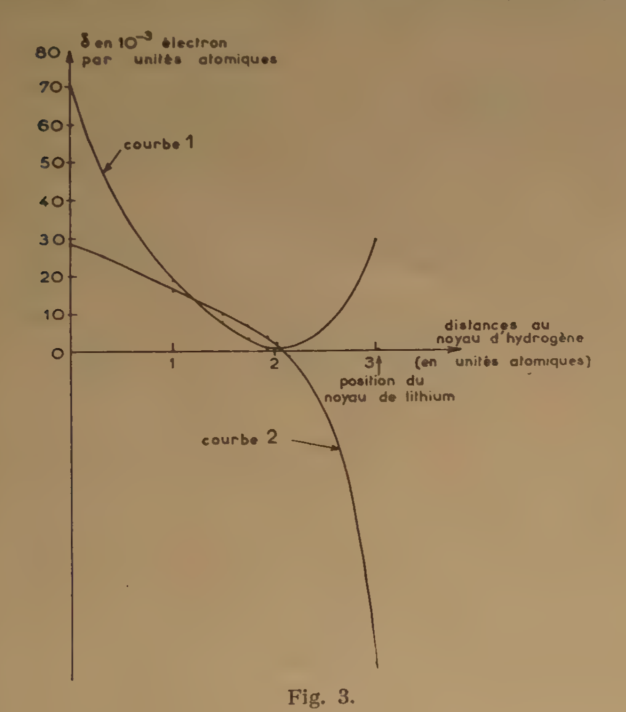


Fig. 3.

minimisation de l'énergie a alors lieu pour $\alpha^2 = 0{,}163$ et $x^2 = 0{,}565$). La courbe 2 correspond au cas où on introduit β. (la minimisation de l'énergie conduit alors aux valeurs suivantes :

$$\alpha^2 = 0{,}150 \quad \beta^2 = 0{,}024 \quad \text{et} \quad x^2 = 0{,}477.)$$

On voit que la courbe 2 diffère fortement de la courbe 1. Étant donné que la fonction d'onde correspondant à la seconde contient un paramètre variationnel supplémentaire, elle est probablement préférable à la première. Elle correspond d'ailleurs bien à l'idée d'un transfert de charge du lithium vers l'hydrogène en accord avec la notation $\mathrm{Li}^{+\delta}\ \mathrm{H}^{-\delta}$ que l'on associe souvent à la molécule d'hydrure de lithium.

Ainsi, à l'idée de liaison homopolaire (cas de Li_2, de H_2, des liaisons C—C du naphtalène) correspond une fonction δ présentant un maximum au milieu de la liaison en accord avec l'intuition chimique qui associe à ce type de liaison un renforcement de la densité électronique « entre les noyaux ».

A l'idée de liaison hétéropolaire correspond une fonction δ représentant effectivement un transfert de charge.

Le calcul de la fonction δ (M) apparaît ainsi comme un moyen très précis d'étude et de classification des types de liaison. Mais, bien entendu, l'emploi de cette méthode nécessite la connaissance d'une bonne fonction d'onde représentative de la molécule étudiée.

Notre méthode n'est pas sans rapport avec l'analyse de la population électronique que MULLIKEN (8) propose, mais bien entendu, tandis que δ (M) donne une description locale du phénomène, les grandeurs de MULLIKEN donnent une représentation globale.

Reprenons le cas du lithium dans l'approximation où $\lambda = 0$ par exemple. On a :

$$\rho = 2(1s_a)^2 + (1s_b)^2 + 2(c_1 2s_a + c_2 2s_b)^2$$
$$\rho^f = 2(1s_a)^2 + 2(1s_b)^2 + (2s_a)^2 + (2s_b)^2$$
$$\delta = 2[2c_1c_2(2s_a)(2s_b)] + (2c_1^2 - 1)(2s_a)^2 + (2c_2^2 - 1)(2s_b)^2.$$

En intégrant δ dans tout l'espace, il vient :

$$0 = \int \delta(\mathrm{M})d\tau = 2[2c_1c_2\mathrm{S}] + (2c_1^2 - 1) + (2c_2^2 - 1)$$

si S note l'intégrale de recouvrement entre $2s_a$ et $2s_b$. Si l'on répartit le second membre entre les deux atomes, on voit apparaître deux quantités comme :

$$[2c_1c_2\mathrm{S}] + (2c_1^2 - 1)$$

qui ne sont autre que les « gross atomic charges » de MULLIKEN.

Si l'on partage ce second membre en trois, on pourrait définir une charge atomique « nette » égale à $(c^2 - 1)$ pour l'atome a et une charge de recouvrement égale à $2\ [2c_1\ c_2\ \mathrm{S}]$.

c) *Polarisation d'un atome de carbone par un proton.*

Nous donnerons un dernier exemple d'emploi de la fonction δ : l'étude de la polarisation d'un carbone par un proton.

Envisageons un atome de carbone dans l'état 5S. Cet état étant doué d'une symétrie sphérique, celle-ci se retrouve dans les valeurs de la densité électronique.

dans l'atome de carbone au voisinage d'un cône dont les arêtes forment avec la liaison CH un angle d'environ 110° (soit approximativement l'angle du tétraèdre).

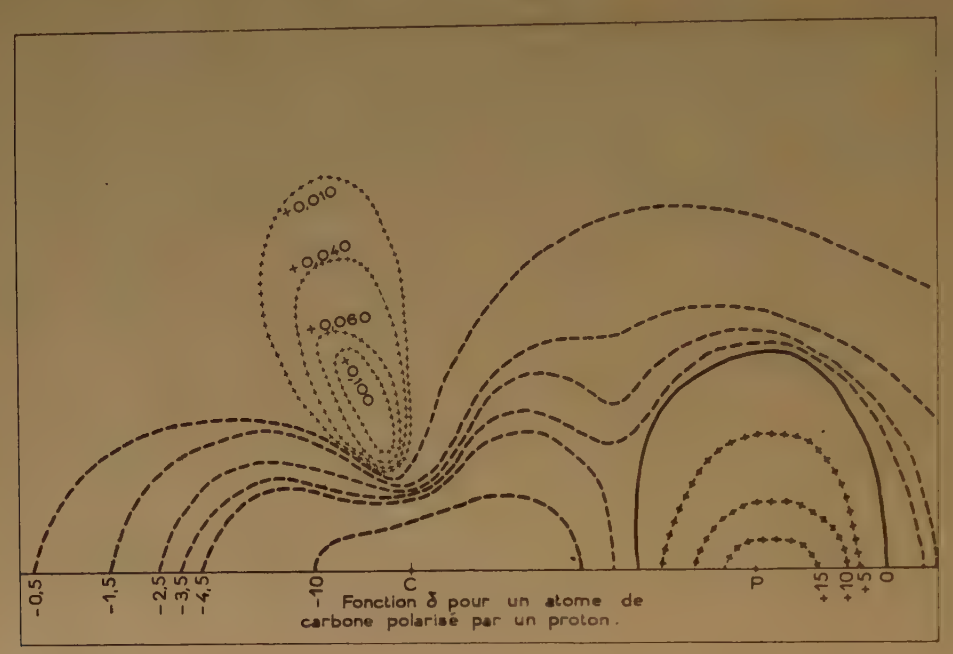


Fig. 4.

Approchons un proton de cet atome et convenons de représenter la polarisation par l'introduction d'une orbitale formée par une combinaison linéaire de l'orbitale tétraédrique du carbone et d'une fonction 1s associée au proton.

En calculant la densité selon une voie déjà précisée [9] on obtient une fonction δ qui est représentée sur la figure 4. La symétrie axiale permet de limiter la représentation à un demi-plan. Le point C note le noyau du carbone et le point P le proton. Les courbes réunissent les points d'égale densité. L'unité choisie est le millième d'électron par unité atomique.

Les traits pleins correspondent aux valeurs nulles de δ. Les traits tiretés aux valeurs négatives et les traits formés de croix aux valeurs positives.

On voit nettement que la polarisation du carbone par le proton se traduit dans les hypothèses formulées ici :

1° par un fort transfert de charge du carbone vers le proton

2° par l'apparition d'une concentration de charge

Nous ne chercherons pas à dégager des conclusions de ce dernier exemple car une étude critique du procédé utilisé pour construire la fonction d'onde serait nécessaire.

Nous l'avons donné surtout afin de montrer que l'emploi de la fonction δ (M) est de nature à faire apparaître sous une forme très spectaculaire les déplacements de charge contenus dans une fonction d'onde.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *J. de Chimie Physique*, 1956, p. 218.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, 1943, **A 181**, 378.
(3) *Proc. Roy. Soc.*, Ed. 1943, **A 62**, 37.
(4) *Proc. Roy. Soc*, 1949, **A 196**, p. 343.
(5) *J. Chem. Phys*, 1933, **1**, 825.
(6) *Z. fur Phys*, 1927, **44**, 455.
(7) *Arkiv för Fysik* 1952, **5**, 349.
(8) R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* 1955, **23**, 1833, 2338.
(9) M. Roux et R. Daudel. — *C. R.*, 1955, **240**, 1091.

N° 98. — THÉORIE DU MÉCANISME DES RÉACTIONS

II. — Calcul pratique de la vitesse de quelques réactions de substitution en chimie aromatique; comparaison avec l'expérience,

par RAYMOND DAUDEL et ODILON CHALVET

[*Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Centre de Chimie Théorique de France,* 155, *rue de Sèvres, Paris* 15e.]

(*Manuscrit reçu le* 8.6.56.)

SOMMAIRE

On a établi à l'aide des *idées* de la chimie quantique différentes méthodes pour le calcul théorique des constantes de vitesse de quelques réactions de substitution. On compare les résultats du calcul avec ceux de l'expérience. L'accord est excellent.

COMPARAISON DES MÉTHODES D'EXPRESSION DES VITESSES DE RÉACTION

Avant de discuter des méthodes effectives de calcul des vitesses de réaction et des résultats auxquels elles conduisent, il nous semble nécessaire de rappeler les modes les plus couramment adoptés pour exprimer ces vitesses. Nous restreindrons la discussion au cas bimoléculaire.

a) Formule d'Arrhénius et Énergie d'activation :

Lorsque ARRHÉNIUS a trouvé pour représenter la constante k d'une vitesse de réaction l'expression empirique :

$$k = \mathrm{A}e^{-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}}$$

il était entendu que A figurait là une certaine constante, caractéristique de la réaction, mais indépendante de la température. C'est donc en identifiant l'expression $-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}}$ et la pente de la droite obtenue en portant Lk en fonction de $\frac{1}{\mathrm{T}}$ que l'on déterminait la grandeur E qui, par définition, est appelée *énergie d'activation expérimentale.* On a montré ensuite que l'aspect linéaire de l'expression de Lk en fonction de $\frac{1}{\mathrm{T}}$ est illusoire et résulte du fait que l'on ne connaît pratiquement k que dans un très petit domaine de température. Dans ces conditions, la droite d'ARRHÉNIUS n'est que la tangente à la courbe représentant Lk en fonction de $\frac{1}{\mathrm{T}}$.

L'énergie d'activation expérimentale est donc définie par :

$$-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}} = \frac{d\mathrm{L}k}{d1/\mathrm{T}} \quad \text{ou} \quad \mathrm{E} = \mathrm{RT}^2\frac{d\mathrm{L}k}{d\mathrm{T}}$$

b) Théorie des collisions :

Dans la théorie des collisions, on pose :

$$k = \mathrm{P.\ Z.}\ e^{-\frac{\mathrm{E}_c}{\mathrm{RT}}}$$

où E_c peut être appelé *énergie d'activation de collision.* P est le facteur de probabilité et Z la fréquence des collisions qui varie comme $\sqrt{\mathrm{T}}$;

Si l'on admet que P est indépendant de la température, on trouve alors sans peine que :

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_c + 1/2\mathrm{RT}$$

RT étant généralement faible devant E_c, on peut confondre l'énergie d'activation de collision et l'énergie d'activation expérimentale.
On a alors :

$$\mathrm{A} \neq \mathrm{PZ}$$

c) Expression thermodynamique :

Si on appelle $\mathrm{K}^{\neq}$ la constante d'équilibre entre

le complexe intermédiaire $M^{\neq}$ et les molécules A et B prenant part à la réaction, on sait que :

$$k = \frac{\varkappa T}{h} K^{\neq}$$

($\varkappa$ étant la constante de BOLTZMANN et h celle de PLANCK).

Si on applique à $K^{\neq}$ les formules régissant les équilibres, on est conduit à écrire :

$$\Delta F^{\neq} = -RTLK^{\neq} \qquad \Delta H^{\neq} = RT^2 \frac{dLK^{\neq}}{dT}$$

si $\Delta F^{\neq}$ et $\Delta H^{\neq}$ notent respectivement ce qu'il est convenu d'appeler l'*énergie libre* et l'*anthalpie d'activation*.

On en tire :

$$k = \frac{\varkappa T}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\neq}}{RT}} = \frac{\varkappa T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}}$$

(en définissant l'*entropie d'activation* selon la formule usuelle

$$\Delta S^{\neq} = \frac{\Delta H^{\neq} - \Delta F^{\neq}}{T}\Big)$$

et :

$$E = \Delta H^{\neq} + RT$$

En étendant le raisonnement du paragraphe *b*, on arrive finalement à la conclusion que :

énergie expérimentale $\neq$ énergie d'activation de collision $\neq$ anthalpie d'activation

et :

$$A \neq PZ \neq \frac{\varkappa T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}$$

d) **Expression statistique :**

Selon cette voie, on arrive à :

$$K^{\neq} = \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A \cdot f_B} e^{-\frac{U}{RT}}$$

Les f représentent respectivement les fonctions de partition du complexe intermédiaire et des molécules réagissantes. U est appelé barrière de potentiel. C'est, par définition, la différence entre l'énergie du complexe intermédiaire dans son état de transition et la somme des énergies des molécules réagissantes dans leurs états fondamentaux. Ces grandeurs sont les seules qui possèdent réellement une signification théorique claire et se trouvent être directement en relation avec la structure des molécules réagissantes. Il est donc essentiel de rappeler les relations qui unissent A et E (ainsi que leurs analogues) à ces grandeurs.

Les formules suivantes, faciles à obtenir, donnent les relations désirées :

$$E \neq \Delta H^{\neq} = U + RT^2 \frac{dL \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A \cdot f_B}}{dT}$$

$$\Delta S^{\neq} = RT \frac{dL \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A \cdot f_B}}{dT} + RL \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A \cdot f_B}$$

La première formule met bien en évidence la différence fondamentale qui existe entre l'énergie d'activation expérimentale E (grandeur variable avec la température) et la barrière de potentiel U (grandeur théorique invariable avec la température). Elle souligne également le fait que tant que l'on ne connaît pas les fonctions de partition la mesure de l'énergie d'activation ne donne, à priori, aucune indication sur la barrière de potentiel. Heureusement, il existe au moins un cas où la situation se simplifie. Soit, en effet, U et U′, E et E′, $\Delta S^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq\prime}$, A et A′ les grandeurs cinétiques caractérisant deux réactions; on montre qu'en général :

$$U - U' = E' - E$$

si :

$$\Delta S^{\neq\prime} = \Delta S^{\neq}$$

ou, ce qui revient au même, si :

$$A' = A$$

SUR LE CALCUL EFFECTIF DES VITESSES RELATIVES DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION SE PRODUISANT SUR UN CARBONE CONJUGUÉ

Nous allons discuter dans cet article de quelques réactions de substitution en chimie aromatique. Nous traiterons de quelques cas où la substitution a lieu sur un carbone aromatique comme dans l'exemple de la nitration du benzène et d'un cas où la réaction concerne un carbone saturé : l'échange de l'halogène des dérivés chlorométhylés des hydrocarbures alternants. Arrêtons-nous d'abord un instant sur le cas où l'attaque se fait sur un carbone aromatique.

Comme MELANDER [1] l'a fait remarquer, on peut imaginer au moins deux processus différents de réactions. Notons globalement la substitution selon :

$$ArX + Y \rightarrow ArY + X$$

a) Selon un premier processus, on peut admettre qu'il y a d'abord fixation de Y pour donner un composé d'addition ArXY relativement stable, puis

ultérieurement départ du groupe X :

$$ArX + Y \rightarrow ArXY$$
$$ArXY \rightarrow ArY + X$$

b) Selon un second processus, le départ de X est simultané de l'approche de Y.

Dans le cas *a*) la réaction ne sera sous la dépendance d'un processus bimoléculaire que si le premier stade de la réaction est beaucoup plus lent que le second. Puisque nous avons convenu de nous intéresser ici qu'aux réactions bimoléculaires, nous ne choisirons que des exemples pour lesquels on peut admettre qu'il en est ainsi.

La barrière de potentiel est alors liée à l'existence d'un complexe intermédiaire qui jalonne le chemin de réaction :

$$ArX + Y \rightarrow Ar\langle^{X}_{Y} \rightarrow Ar\langle^{X}_{Y}$$

dans lequel la liaison CX est probablement d'une longueur peu différente de ce qu'elle est dans ArX.

Dans le cas *b*) au contraire, le complexe jalonne le chemin de la réaction :

$$Ar X + Y \rightarrow Ar\langle^{X}_{Y} \rightarrow Ar Y + X$$

et dans l'état de transition la liaison CX est probablement allongée.

En étudiant l'effet du remplacement de l'hydrogène d'un hydrocarbure par son isotope lourd, le tritium, sur la vitesse de la nitration L. MELANDER a montré que cette réaction se faisait probablement selon le processus *a*), le premier stade de la réaction déterminant la vitesse. Divers arguments ont montré qu'il en est probablement de même dans le cas de la substitution à l'hydrogène des hydrocarbures aromatiques des radicaux CCl_3 et CH_3.

Nous allons discuter en détail de ce type de réactions. Considérons donc un complexe intermédiaire du type :

$$Ar\langle^{X}_{Y}$$

On peut appeler $U^{\neq}$ son énergie, somme d'un terme, soit $U_\sigma^{\neq}$ associé aux orbitales localisées, et d'un autre soit $U^{\neq}_\pi$ associé aux orbitales délocalisées. On a :

$$U^{\neq} = U_\sigma^{\neq} + U_\pi^{\neq}$$

En appelant U^0_σ et U^0_π les termes correspondant dans les molécules initiales et U^0 leur somme, on peut écrire :

$$U = U^{\neq} - U_0 = U_\pi + U_\sigma$$

avec :

$$U_\pi = U_\pi^{\neq} - U^0_\pi \qquad \text{et} \qquad U_\sigma = U_\sigma^{\neq} - U_\sigma^0.$$

Le calcul de la barrière de potentiel, l'un des termes importants de la vitesse de réaction, se décompose ainsi en deux parties. Mais il est plusieurs façons de représenter une molécule en orbitales localisées et délocalisées.

Prenons comme schéma la substitution d'un atome d'hydrogène du benzène par le cation tritium. Pour décrire le complexe intermédiaire on peut, comme le fait WHELAND ([2]), arrêter les orbitales délocalisées de part et d'autre du carbone attaqué (fig. 1). Il reste alors 4 électrons (*) associés au système délocalisé : deux de ceux qui intervenaient dans le benzène étant « localisés » dans la liaison simple C T.

Fig. 1.

On peut aussi selon MULLER, PICKET et MULLIKEN ([3]), étendre ces orbitales jusqu'au pseudo-groupe HT selon les idées de l'hyperconjugaison (fig. 2).

Fig. 2.

Le système délocalisé s'étend alors sur sept centres et intéresse six électrons (**).

Si l'on se confine au cas des réactions intéressant un même réactif et une famille homogène de molécules réagissantes comme celle des hydrocarbures conjugués alternants, on peut admettre que le terme U_σ sera constant pour toutes les substitutions se faisant sur un carbone d'un type donné (secondaire, tertiaire ou quaternaire). Ce terme ne faisant, en effet, intervenir que des orbitales localisées ne dépend, en première approximation, que des interactions du carbone attaqué avec ses voisins immédiats et non de l'ensemble de la structure de la molécule

(*) Si au lieu d'être un ion positif, le réactif était un radical ou un ion négatif, il resterait respectivement 5 ou 6 électrons associés au système délocalisé.

(**) Il intéresserait, bien entendu, sept ou huit électrons dans le cas d'un réactif respectivement radicalaire ou nucléophile.

ni de la position de ce carbone dans cet ensemble.

Au contraire U_π variera avec cette structure et la position considérée. Si donc on compare deux réactions intéressant le même réactif et deux carbones de même type, on aura :

$$U' - U = U'_\pi - U_\pi$$

si U' et U notent les barrières de potentiel correspondante, U'_π et U_π les termes associés aux orbitales délocalisées.

Le rapport des constantes de vitesse k' et k des réactions considérées peut donc s'écrire avec les notations précédentes :

$$\frac{k'}{k} = \frac{f_{M'\neq}}{f_{M\neq}} \frac{f_A \cdot f_B}{f_{A'} \cdot f_{B'}} e^{-\frac{U'-U}{RT}}$$
$$= \frac{f_{M'\neq}}{f_{M\neq}} \frac{f_A \cdot f_B}{f_{A'} \cdot f_{B'}} e^{-\frac{U'_\pi - U_\pi}{RT}}$$
$$= B \cdot e^{-\frac{U'_\pi - U_\pi}{RT}}$$

si l'on pose :

$$B = \frac{f_{M'\neq}}{f_{M\neq}} \frac{f_A \cdot f_B}{f_{A'} \cdot f_{B'}}.$$

Quand on calcule les énergies en méthode des orbitales moléculaires [approximation LCAO (*) standard de Hückel ou de Pauling et Wheland], la grandeur $U' - U$ s'écrit encore :

$$U' - U = U_\pi' - U_\pi = (m' - m)\beta$$

où β est l'intégrale de résonance associée à la liaison CC.

Le calcul des $U' - U$ est donc ramené à celui des coefficients m des intégrales β figurant dans les termes U_π et l'on peut écrire :

$$\frac{k'}{k} = B\, e^{-\frac{m'-m}{RT}\beta} \text{ (1).}$$

Le calcul de ces coefficients a été réalisé dans un grand nombre de cas dans l'hypothèse de Wheland, où l'hyperconjugaison (**) se trouve être négligée. Nous avons effectué les mêmes calculs en tenant compte de cette hyperconjugaison selon les idées de Muller et collaborateurs et en adoptant les paramètres suivants :

$\alpha = \alpha_c - 0{,}5\ \beta_{cc}$ pour caractériser le pseudo-atome HT,

$\beta = 2\beta_{cc}$ pour la pseudo-liaison double $C = HT$ (cas de l'attaque sur un groupe CH) et $\beta = 2{,}5\ \beta_{cc}$ pour caractériser la pseudo-liaison triple $C \equiv H_2T$ (attaque sur un groupe CH_2).

Les courbes ci-après (fig. 3) montrent comment varie [4] la valeur du coefficient m obtenu en fonction

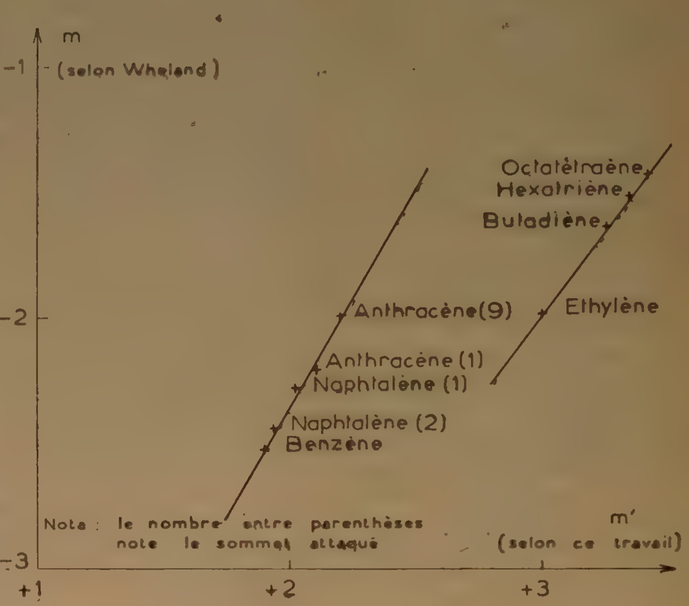


Fig. 3.

de celui relatif à la méthode de Wheland. On voit que pour un type donné de carbone attaqué, les valeurs de m calculées en tenant compte de l'hyperconjugaison varient linéairement en fonction de celles obtenues en négligeant cet effet. Or, il a été montré depuis longtemps [5] que, dans le cas des hydrocarbures alternants, il existe pour un type donné de carbone une relation sensiblement linéaire et décroissante entre le coefficient m (calculé selon la méthode de Wheland) et l'indice de valence libre F de ce carbone. On a :

$$m = -aF + b.$$

Les résultats précités montrent donc que la forme de cette relation reste invariante quand on introduit l'hyperconjugaison et l'on peut donc toujours écrire :

$$\frac{k'}{k} = B . e^{\frac{\alpha\beta}{RT}(F'-F)} \text{ (1).}$$

C'est en nous appuyant sur cette formule que nous allons chercher à calculer effectivement théoriquement k'/k dans divers cas.

(*) On trouvera une description de ces méthodes et les références correspondantes dans : R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique*, Gauthier-Villars Éditeur (1956).

(**) Ces valeurs sont rassemblées dans le Dictionnaire des Grandeurs descriptives des Molécules édité sous la direction de C.A. Coulson et R. Daudel. Édition du Centre de Chimie Théorique.

SUBSTITUTION SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES DES RADICAUX CCl_3 et CH_3.

Notons par R le radical CH_3 ou CCl_3. KOOYMAN et FARENHORST ([6]) d'une part, LÉVY et SZWARC ([7]) d'autre part, ont admis que la réaction suit un processus du type suivant :

$$R + ArH \rightarrow \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>\!Ar$$

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!Ar \rightarrow R - Ar + H.$$

Les premiers auteurs ont cherché à relier la vitesse de fixation du radical CCl_3 à l'indice de valence libre le plus élevé de la molécule attaquée. Il se trouve que dans tous les cas considérés le (ou les) atomes portant cette valence libre maximum est (ou sont) tertiaire (s) (groupe $\gg$ CH).

Il s'agit, de plus, d'hydrocarbures conjugués alternants. Appelons k et k' les constantes de vitesse relatives à deux hydrocarbures respectivement divisées par le nombre des atomes portant cette valence libre dans chacun d'eux.

Soit F et F' les valences libres en question. KOOYMAN et FARENHORST ont montré empiriquement que d'après leurs mesures expérimentales des constantes k on a sensiblement :

$$\log \frac{k'}{k} = \mu(F' - F)$$

μ étant une certaine constante qui dépend de la température de la réaction.

C.A. COULSON ([8]) a obtenu un résultat similaire en discutant les travaux de LÉVY et SZWARC concernant le radical CH_3. La formule théorique ([1]) donnerait :

$$\log \frac{k'}{k} = \log B + \lambda(F' - F)$$

en posant :

$$\lambda = \frac{\alpha\beta}{RT}$$

et en admettant que seuls réagissent les atomes (supposés de même type), qui dans chaque hydrocarbure possède la plus haute valence libre. Ce résultat semble montrer :

a) que ce sont bien ces atomes qui sont principalement responsables de la réaction;

b) que : $\log B = \nu(F' - F)$

(ν étant une constante éventuellement nulle).

A priori il semblerait bien extraordinaire que le terme log B relié aux fonctions de partition, varie comme F' — F. Il est plus naturel de penser que l'on a : $\nu = 0$.

Il suffit en effet, que l'on aie :

$$\frac{f_{M'\neq}}{f_{A'} \cdot f_{B'}} = \frac{f_{M\neq}}{f_A \cdot f_B}$$

pour qu'il en soit ainsi.

Si l'on admet ainsi que le terme de partition est constant pour tous les atomes réagissant dans les exemples discutés, on peut reprendre la question avec plus de précision. On doit, en effet, tenir compte de ce que dans un hydrocarbure tous les carbones porteurs d'hydrogène peuvent réagir et non plus seulement celui ou ceux présentant la plus forte valence libre.

La constante de vitesse k_T effectivement mesurée pour un certain hydrocarbure va s'écrire :

$$k_T = \frac{\varkappa T}{h} \frac{f_{M\neq}}{f_A \cdot f_B} \sum_i e^{-\frac{U_i}{RT}}$$

si U_i note la barrière de potentiel relative au i^ème^ carbone, car la constance du terme de partition exige ici que $f_{M\neq}$ ne varie pas avec i. Pour un autre hydrocarbure, on aura :

$$k'_T = \frac{\varkappa T}{h} \frac{f_{M'\neq}}{f_{A'} \cdot f_{B'}} \sum_j e^{-\frac{U_j}{RT}}$$

d'où :

$$\frac{k'}{k} = \frac{\sum_j e^{-\frac{U_j}{RT}}}{\sum_i e^{-\frac{U_i}{RT}}}$$

si l'on tient compte du fait que B = 1.

Choisissons pour k l'exemple du benzène où tous les U_i sont égaux par symétrie. On posera $U_i = U$ et on aura :

$$k = \frac{\varkappa T}{h} \frac{f_{M\neq}}{f_A f_B} 6\, e^{-\frac{U}{RT}}$$

d'où :

$$\frac{k'}{k} = \frac{1}{6} \sum_j e^{-\frac{U'_j - U}{RT}}.$$

Si l'on choisit (comme l'ont fait implicitement les auteurs précités) des hydrocarbures dont tous les carbones porteurs d'hydrogène sont de même type on peut remplacer :

$$U'_j - U \quad \text{par} \quad \alpha\beta(F'_j - F)$$

d'où finalement :

$$\frac{k'}{k} = \frac{1}{6} \sum_j e^{\lambda(F'_j - F)}.$$

Le calcul théorique de la vitesse relative d'une réaction de substitution d'un des radicaux en question sur un quelconque des hydrocarbures considérés par rapport à la vitesse correspondante pour le benzène est donc possible dès que l'on connaît λ et les indices de valence libre de cet hydrocarbure.

λ n'est pas théoriquement calculable avec précision, car on connaît mal la valeur de l'intégrale β.

Mais on peut la déterminer empiriquement pour obtenir un accord numérique sur une valeur expérimentale.

Donnons les résultats d'un tel travail dans le cas de la fixation du radical méthyle. Le tableau suivant contient le résultat des mesures de log k'/k effectuées par Lévy et Szwarc à 85 degrés.

Benzène	0
Diphényle	0,70
Naphtalène	1,34
Phénanthrène	1,43
Chrysène	1,75
Pyrène	2,10
Benzanthracène	2,67
Anthracène	2,91
Naphtalène	3,97

Si l'on adopte pour λ la valeur 30 et les indices de valences libres de la méthode des orbitales moléculaires (*), on obtient pour log k'/k les valeurs théoriques qui sont portées sur la courbe suivante (fig. 4) en fonction des valeurs expérimentales. On voit que par l'ajustement *d'un seul* paramètre *on obtient un accord extraordinairement bon entre théorie et expérience.*

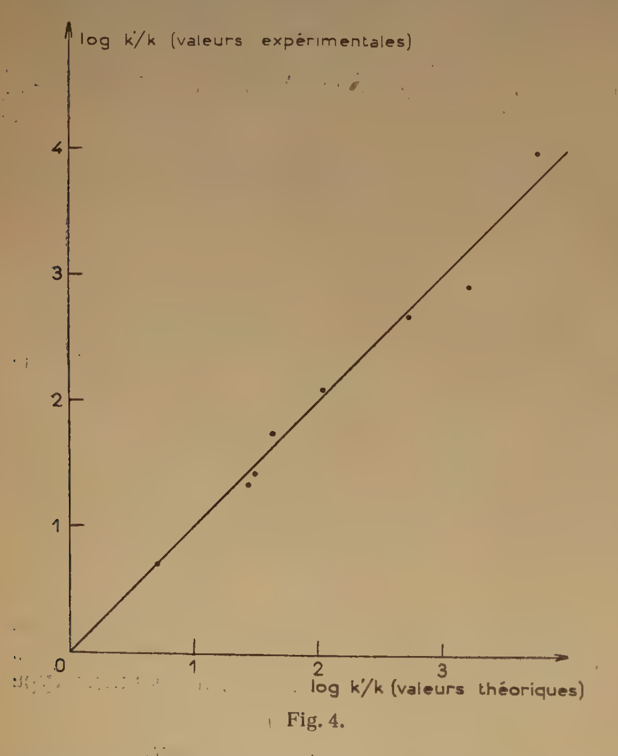


Fig. 4.

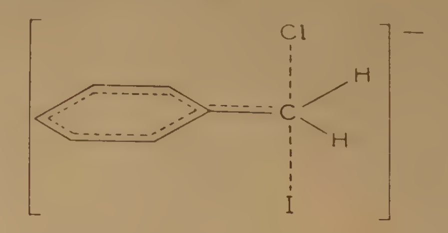
(*) Extrait du dictionnaire précité.

SUBSTITUTION DE L'HALOGÈNE DES DÉRIVÉS CHLOROMÉTHYLÉS DES HYDROCARBURES CONJUGUÉS ALTERNANTS

P.J.C. Fierens, H. Hannaert, J. Van Rysselberge et R.H. Martin [9] ont admis qu'au cours d'une réaction de substitution par l'ion I^- du chlore d'une molécule $ArCH_2Cl$, le pouvoir de conjugaison du radical Ar se manifeste davantage au niveau de l'état transitoire qu'à l'état initial. On a montré depuis longtemps [10] que l'indice de valence libre que présente chez le nordérivé le carbone auquel est ici fixé le groupe CH_2Cl peut être considéré comme une mesure de ce pouvoir de conjugaison. Plus est élevé cet indice, et plus l'on doit s'attendre à ce que soit grande la stabilisation par cette conjugaison du complexe intermédiaire, celle du corps initial restant faible. Il doit donc en résulter une baisse corrélative de la barrière de potentiel.

Les auteurs observent qu'effectivement la vitesse de réaction croît avec cet indice.

Nous avons abordé cette question en calculant directement la barrière de potentiel selon un procédé que nous allons décrire. Nous négligeons la conjugaison entre le groupe CH_2Cl et le reste aromatique dans l'état initial. Nous admettons que dans l'état de transition, les liaisons CCl et CI sont perpendiculaires au plan des noyaux de carbone :



Soit alors x_1 et x_2 les orbitales moléculaires caractérisant ces liaisons. On peut former avec celles-ci les deux combinaisons :

$$x_1 + x_2 \quad \text{et} \quad x_1 - x_2$$

la dernière est quasi antisymétrique et peut être introduite dans le système π selon les idés de l'hyperconjugaison. Étant donné qu'aux liaisons CI et CCl s'associent quatre électrons, deux d'entre eux devront être introduits dans le système π, les deux autres

pouvant être associés aux deux spinorbitales dérivées de $x_1 + x_2$.

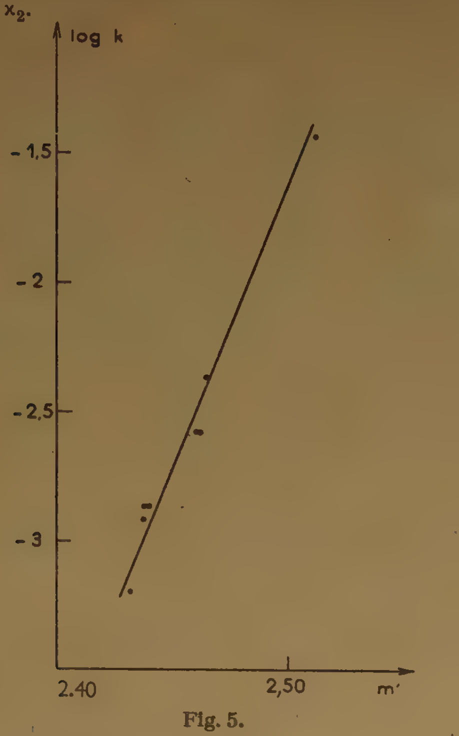


Fig. 5.

$\beta = \beta_{cc}$ l'intégrale de résonance entre l'orbitale quasi-π et l'orbitale π du carbone voisin et par :
$\alpha = \alpha_c + \beta_{cc}$ l'intégrale coulombienne de cette même orbitale quasi-π, nous avons calculé l'énergie π du complexe intermédiaire.

Pour des raisons comparables à celles déjà développées par ailleurs, nous pouvons écrire :

$$k'/k = \mathrm{B}.e^{-\frac{U'_\pi - U_\pi}{RT}} (*) = \mathrm{B}.e^{-\frac{(m'-m)}{RT}}\beta.$$

On en tire :

$$\log k' = \log \mathrm{B} + \log k - \frac{m' - m}{\mathrm{RT}}\beta.$$

ou encore :

$$\log k' = \log \mathrm{B} - \frac{m'}{\mathrm{RT}}\beta + \text{constante}.$$

La courbe ci-après (fig. 5) montre la variation du logarithme de la constante de vitesse de la réaction à 25° avec m'. La relation est linéaire et permet une fois de plus de penser que B = 1. On notera, de plus, que les points s'écartent si peu de la droite moyenne qu'*on doit pouvoir utiliser cette droite pour prévoir la vitesse de la réaction pour une nouvelle molécule avec une erreur ne dépassant pas 30 % d'après le simple calcul de m'.*

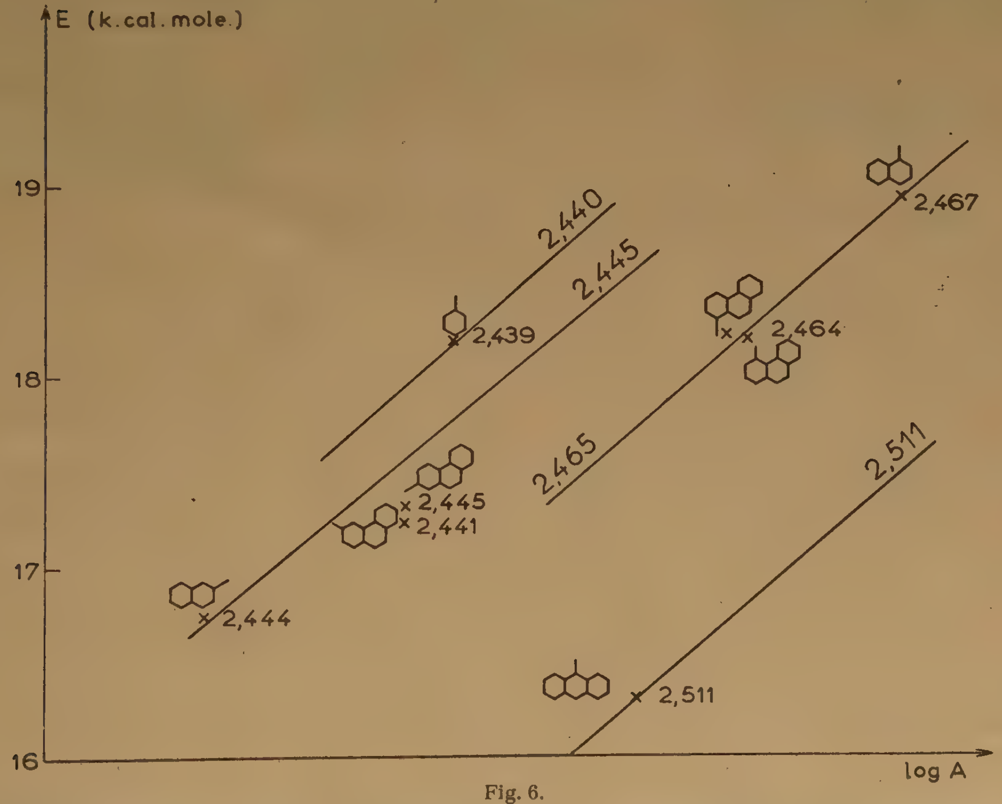


Fig. 6.

En se plaçant alors dans le cadre de la méthode standard LCAO-MO et en représentant par :

(*) Car ici un seul atome de chaque molécule peut réagir au cours de la réaction.

Dans le cas présent on peut obtenir une estimation de la valeur de B. Les auteurs précités ont, en effet, non seulement mesuré k, mais aussi l'énergie d'activation E et log A pour chaque réaction. Avec VAN RYSSELBERGE (11) portons sur un graphique la valeur de E, en fonction de log A. Nous obtenons la figure 6. Les nombres portés à côté des points sont les valeurs des coefficients m.

On s'aperçoit qu'il est possible de placer les points correspondants à des valeurs de m très voisines (c'est-à-dire à des barrières de potentiel très voisines) sur des droites parallèles dont la distance mesurée à log A constant est proportionnelle à $m' - m$.

C'est là un résultat très satisfaisant puisque d'après un théorème rappelé la différence des énergies d'activation à log A constant mesure justement la différence des barrières de potentiel. Entre la droite passant par le point associé au chlorométhyl-benzène ($m_b = 2{,}439$) et celle passant par le point correspondant au chlorométhyl-anthracène ($m_a = 2{,}511$) on trouve notamment une distance verticale égale à 2,8 K. cal/mol.

On peut donc poser :

$$(U_\pi)_b - (U_\pi)_a = (2{,}439 - 2{,}511)\,\beta = 2{,}8 \text{ K. cal./mol.}$$

On en tire :

$$\beta \neq -40 \text{ K. cal./mol.}$$

ce qui est là une valeur très plausible.

β étant ainsi empiriquement déterminé, il est facile de calculer B à l'aide de la formule déjà démontrée :

$$\log B = \log k' - \log k + \frac{m' - m}{RT}\,\beta$$

Voici quelques valeurs ainsi obtenues quand on prend le cas du chlorométhyl-benzène ($k_{250} = 5{,}1\ 10^{-4}$) comme référence.

Composés	B à 25°	k à 25° (*)
Chlorométhyl-9 anthracène	0,6	3,81 10^{-2}
Chlorométhyl-1 naphtalène	0,7	2,30 10^{-3}
Chlorométhyl-2 naphtalène	2	1,36 10^{-3}

D'une façon générale, on s'aperçoit que tandis que la vitesse de réaction peut varier d'un facteur cent quand on passe d'un corps à un autre, le rapport des termes de partition ne varie guère que d'un facteur trois le terme principal reste donc la barrière de potentiel et c'est pourquoi on peut obtenir une relation linéaire directe entre log k et la grandeur théorique représentant cette barrière.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. MELANDER. — *Arkiv. för Kemi*, 1950, p. 211.
(2) G.W. WHELAND. — *J.A.C.S.*, 1942, **64**, 900.
(3) *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 4770.
(4) O. CHALVET et R. DAUDEL. — C.R., 1955, **241**, 413.
(5) R. DAUDEL et col. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 66.
M. ROUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 861.
(6) E.C. KOOYMAN et E. FARENHORST. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 58.
(7) M. LÉVY et M. SZWARC. — *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 1949.
(8) C.A. COULSON. — *J.Chem. Soc.*, 1955, p. 1435.
(9) *Helvetica Chimica Acta*, 1955, **38**, 2009.
(10) Voir notamment : A. KIEFFER, B. PULMAN et RUMPF. — *Colloque sur les réactions d'échange*, 1948, p. 13, édition du CNRS, Paris.
P. DAUDEL. — *C.R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 99.
(11) *Thèse Sciences*, Bruxelles.

(*) Les constantes de vitesse sont données en $s.^{-1}$ $mole.^{-1}l$.

N° 99. — COMPORTEMENT EN SOLUTION DES PARTICULES D'ACIDE NUCLÉIQUE

I. — Méthodes d'étude et généralités sur les dimensions des particules,

par E. BARBU et M. JOLY

[*Institut Pasteur*, 28, *rue du* Dr-*Roux*, *Paris*, XVe]

(*Manuscrit reçu le* 9.6.56.)

SOMMAIRE

On décrit brièvement les techniques de biréfringence d'écoulement et de viscosité utilisées pour l'étude des particules d'ADN en solution. On donne un aperçu des méthodes de calcul qui permettent de déduire des données expérimentales ainsi obtenues les dimensions et l'anisotropie optique des ellipsoïdes rigides hydrodynamiquement équivalents aux particules d'ADN en solution ainsi que leurs interactions. Les limites d'approximation et les conditions de validité de ces méthodes sont précisées.

On caractérise les divers échantillons d'ADN par leur méthode d'obtention et on discute la répartition générale des tailles des particules dans les solutions correspondantes.

INTRODUCTION

Nous avons décrit dans une précédente publication ([1]) une modification de la méthode de SCHWANDER et SIGNER ([2]) permettant d'obtenir des fractions de desoxyribonucleate de sodium de stabilités et de comportements différents. Nous avons tenté de classer et de caractériser ces diverses fractions en étudiant en fonction de divers paramètres physiques les variations des dimensions apparentes des particules en solution. Nous nous proposons, dans le présent travail, de préciser et de discuter certains des résultats relatifs aux effets de concentration, de chauffage, de compression, de traitement mécanique, de pH et de force ionique.

On sait que les résultats des mesures de diffusion de la lumière conduisent à admettre que les particules d'acide nucléique en solution présentent une configuration intermédiaire entre celles d'un bâtonnet et d'une pelote ([3, 4, 5]). D'autre part, les solutions d'acide desoxyribonucléique (ADN) se comportent, du point de vue de la biréfringence d'écoulement comme des suspensions polydispersées de particules rigides ([1, 3, 6 à 11]), résultat également confirmé par l'effet KERR ([12]). On peut donc admettre qu'en solution les particules d'ADN ou de desoxyribonucleate de sodium sont de longs filaments plus ou moins sinueux, ce qui est en accord avec la microscopie électronique ([13]), mais suffisamment rigides pour que leur comportement en écoulement sous gradient de vitesse pas trop élevé soit assimilable, avec une approximation suffisante, à celui de bâtonnets indéformables. Dans tout ce qui suivra, les dimensions que nous envisagerons, seront celles des ellipsoïdes allongés de révolution, rigides, hydrodynamiquement équivalents aux particules en suspension, ce qui ne préjuge en rien de la configuration exacte de celles-ci.

TECHNIQUES

a) Biréfringence d'écoulement.

L'appareil employé pour les mesures de biréfringence d'écoulement est du type à cylindre intérieur tournant. Ses particularités ainsi que la méthode de mesure employée et les précautions à prendre ont été décrites antérieurement ([14]). Rappelons seulement que le rotor et le stator sont en acier inoxydable. (La stabilité des solutions de desoxyribonucléate de sodium au cours d'un contact très prolongé avec l'acier inoxydable utilisé a été contrôlée.) L'entrefer est de 0,025 cm et il y correspond un gradient critique d'apparition de turbulence de l'ordre de 6 700 sec^{-1} pour un liquide de viscosité cinétique de l'ordre de 0,01 poise.

Le cylindre extérieur est entouré d'un manchon relié à un thermostat à circulation d'eau. Toutefois, bien que la viscosité des solutions étudiées n'ait que très rarement dépassé 0,04 poise (elle est en général inférieure à 0,02), et bien que le coefficient de température de l'indice de l'eau soit petit ([15]), pour éviter que l'apparition d'un gradient de température n'entraîne une légère déviation des rayons lumineux,

nous avons toujours réduit le plus possible les durées d'écoulement et n'avons utilisé que des gradients de vitesse ne dépassant pas 1200 sec^{-1}. En outre, pour éliminer les éventuels effets parasites des réflexions en absence d'une couche diélectrique [16, 17], nous effectuons toutes les mesures d'angle d'extinction par une méthode différentielle [18] et dans les conditions les moins propices aux erreurs [19].

On sait que dans le cas d'ellipsoïdes rigides tous identiques, l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δ d'une solution suffisamment diluée pour que les interactions soient négligeables sont données [20] par les équations

$$\chi = X(\sigma, p) \qquad \text{et} \qquad \Delta = \frac{2\pi C}{n}(G_1 - G_2)Y(\sigma, p),$$

avec $\sigma = \frac{g}{D}$, où g est le gradient de vitesse, p le rapport d'axes et D la constante de diffusion de rotation des particules, C la concentration volumique, n l'indice du solvant, $G_1 - G_2$ un facteur optique ne dépendant que des indices et de p. Les valeurs numériques des fonctions X et Y ont été calculées avec une grande précision [21]. Pour des particules très allongées ($p > 20$) X et Y varient très peu avec p et on peut les remplacer [14, 22] par des fonctions H et h qui ne dépendent plus que de σ.

La constante de diffusion de rotation a pour expression [23]

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta v} r(p),$$

où η est la viscosité du solvant, v le volume d'une particule, et

$$r(p) = \frac{2p^2}{p^4 - 1}\left[\frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 1\right]$$

pour $p > 1$. Elle peut se réduire à

$$D = \frac{kT(\ln p - 0{,}163)}{8\eta p^2 v}$$

pour p suffisamment grand [24], et même à $D = \frac{8kT}{\pi\eta l^3}$, l étant la longueur des particules, pour p très grand [25]. On peut donc, dans le cas d'un système monodispersé de particules très dissymétriques, déduire la taille des particules des valeurs de l'angle d'extinction. D'autre part, $G_1 - G_2$ a pour expression générale [20]

$$G_1 - G_2 = \frac{1}{4\pi}\left[n_1^2 - n_2^2 + e\frac{(n_1^2 - n^2)(n_2^2 - n^2)}{n^2}\right] \times \left[\frac{n_1^2 + 2n^2}{3n^2} - \frac{2e}{3}\frac{n_1^2 - n^2}{n^2}\right]^{-1} \times \left[\frac{n_2^2 + 2n^2}{3n^2} + \frac{e}{3}\frac{n_2^2 - n^2}{n^2}\right]^{-1},$$

avec

$$e = \frac{1}{4(p^2 - 1)}\left[2p^2 + 4 - \frac{3p}{\sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}}\right],$$

n_1 et n_2 étant les indices principaux des particules. Pour un allongement suffisant des particules ($p > 20$ par exemple), $e \simeq 0{,}5$ et $G_1 - G_2$ se réduit à

$$G_1 - G_2 = \frac{n^2(n_1^2 - 3n_2^2 + n^2) + n_1^2 n_2^2}{4\pi(n^2 + n_2^2)}.$$

En posant

$$\psi = (1 + \alpha)^2 \qquad \text{et} \qquad \xi = (1 - \varepsilon)^2,$$

avec

$$\varepsilon = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \qquad \text{et} \qquad \alpha = \frac{n_1 + n_2 - 2n}{2n},$$

et en négligeant tous les termes d'ordre supérieur à 2, il vient

$$\frac{G_1 - G_2}{n^2} = \frac{(1 + \psi)^2 - 4\psi\xi}{4\pi(1 + \psi\xi)}.$$

Les mesures d'incrément d'indice des solutions permettent d'évaluer l'indice moyen des particules et, comme on peut déduire $G_1 - G_2$ des mesures de l'angle d'extinction et de la biréfringence d'écoulement si l'on connaît la concentration volumique, on a le moyen de déterminer avec une bonne précision le taux d'anisotropie propre des particules

$$A = \frac{2(n_1 - n_2)}{n_1 + n_2}.$$

Le terme optique $G_1 - G_2$ peut s'écrire

$$G_1 - G_2 \simeq \frac{6{,}3 . 10^{-3} . n\delta}{C_\gamma \mathfrak{T} \mathcal{H}(\chi)},$$

où δ est la rotation en degrés de l'analyseur dans le cas de l'appareil utilisé, n l'indice du solvant, C_γ la concentration en γ par cm³ et $\mathcal{H}(\chi)$ une fonction de χ déterminée une fois pour toutes en éliminant σ entre $H(\sigma)$ et $h(\sigma)$.

Pour n compris entre 1,33 et 1,39 on a

$$\xi \simeq \frac{0{,}523\, n^2 - (G_1 - G_2)}{0{,}497\, n^2 + 1{,}56\,(G_1 - G_2)}$$

En prenant comme incrément d'indice pour les solutions d'acide nucléique [5, 26, 27] une valeur de l'ordre de 0,2, et, si on se limite au premier ordre pour ε, on peut écrire

$$A \simeq 5{,}13 \frac{G_1 - G_2}{n^2} - 0{,}0526.$$

Dans le cas d'un système polydispersé [28] de

particules rigides de types 1, 2,...i,..., on a

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sum_i \delta_i \sin 2\chi_i}{\sum_i \delta_i \cos 2\chi_i}$$

et $$\Delta^2 = \left(\sum_i \delta_i \sin 2\chi_i\right)^2 + \left(\sum_i \delta_i \cos 2\chi_i\right)^2,$$

χ_i et δ_i étant l'angle d'extinction et la biréfringence correspondant aux particules de type i si elles étaient seules dans la solution. Entre autres hypothèses, ces équations supposent que les interactions entre particules sont négligeables et que chaque constituant s'oriente comme s'il était seul. L'un de nous a montré [22, 29] que dans le cas où toutes les particules sont de même nature, très dissymétriques et ne diffèrent que par leur longueur, il vient, avec les mêmes notations que plus haut,

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{\sum_i C_i h(\sigma_i) \sin 2H(\sigma_i)}{\sum_i C_i h(\sigma_i) \cos 2H(\sigma_i)}.$$

Pour de tels systèmes, on peut définir la longueur l_f des particules les plus fréquentes et le taux de polydispersion π de la manière suivante : si N est le nombre total de particules par cm³ et si $dN = N\nu(l)\, dl$ est le nombre de particules dont les longueurs sont comprises entre l et $l + dl$, par définition l_f est la valeur de l pour laquelle la fonction de distribution $\nu(l)$ atteint son maximum absolu; π est la valeur du quotient par $l_f \nu(l_f)$ du produit de l'aire comprise entre la courbe $\nu(l)$ et l'axe des l par le nombre de pics de la courbe $\nu(l)$.

Les grandeurs l_f et π peuvent se déduire des courbes χ (g). En particulier, une bonne approximation pour l_f et π est obtenue à l'aide des relations numériques suivantes, toutes les longueurs étant exprimées en Å :

$$l_f = \frac{l_{400} + l_{1\,200}}{2} - 1{,}3.10^4 . \frac{l_{400} - l_{1\,200}}{l_{400} + l_{1\,200}};$$

$$\pi = 10^{-3} . \frac{l^2_{400} - l^2_{1\,200}}{l_f};$$

l_{400} et $l_{1\,200}$ sont les longueurs apparentes des particules pour les gradients de vitesse 400 et 1 200 sec⁻¹ [22].

Rappelons que la constante de diffusion de rotation apparente D_g et la longueur apparente l_g des particules, pour le gradient de vitesse g, est la constante de diffusion de rotation et la longueur des particules d'un système monodispersé infiniment dilué qui donnerait pour le même gradient g la même valeur de l'angle d'extinction $\chi(g)$ que celle donnée par le système polydispersé étudié. Alors que pour un système monodispersé D_g et l_g sont indépendants de g, pour un système polydispersé, D_g et l_g sont fonction de g. Remarquons que lorsque $g \to 0$ la constante de diffusion apparente prend la forme [30] simple

$$D_o = \frac{\sum_i \frac{C_i}{D_i}}{\sum_i \frac{C_i}{D_i^2}},$$

d'où, pour des bâtonnets très allongés, une longueur apparente

$$l_o = \left(\frac{\sum_i C_i l_i^6}{\sum_i C_i l_i^3}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Dans le calcul d'une telle moyenne, l'influence des grandes particules est dominante. Ceci explique en partie les désaccords entre les résultats de la diffusion de la lumière et ceux de la biréfringence d'écoulement [7] lorsqu'on prend l_o au lieu de l_f. Il en résulte également que l_g pour les faibles valeurs de g donne un ordre de grandeur assez satisfaisant pour la longueur moyenne l_m des particules les plus grandes contenues dans la solution.

Dans le cas des systèmes polydispersés de particules rigides très dissymétriques, on peut définir pour le facteur optique $G = G_1 - G_2$ une valeur apparente G_g de la même façon que l'on a défini D_g ou l_g, et également fonction du gradient de vitesse. En effet, la biréfringence peut s'écrire, pour des particules très dissymétriques

$$\Delta = \frac{2\pi}{n}(G_1 - G_2)\left\{\left[\sum_i C_i h(\sigma_i) \sin 2H(\sigma_i)\right]^2 + \left[\sum_i C_i h(\sigma_i) \cos 2H(\sigma_i)\right]^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

ou, par analogie avec le cas des systèmes monodispersés

$$\Delta = \frac{2\pi}{n}(G_1 - G_2)\, C f_{C_1, \ldots, C_i, \ldots}(g) \mathcal{H}(\chi).$$

D'où

$$G_g = G f_{C_1, \ldots, C_i, \ldots}(g),$$

la fonction $f_{C_1, \ldots, C_i, \ldots}$ étant caractéristique de la composition C_1, C_2,..., C_i,... du système étudié.

On pourra donc déterminer en fonction de g la variation de l'anisotropie apparente A_g des particules. En absence de relation simple permettant de déduire l'anisotropie propre des particules de leur anisotropie apparente, on se contentera pour évaluer A en première approximation de prendre la moyenne

$\overline{A}$ de A_g déduite de la valeur moyenne $\overline{G}$ des valeurs expérimentales de G_g. Il est d'ailleurs à noter que l'amplitude des variations de A_g dans un large domaine de gradient de vitesse (200 — 2 000 sec^{-1}) excède rarement 10 %.

Il a été établi par l'un de nous [29, 31, 32] que dans le cas de solutions moyennement concentrées de particules très dissymétriques, l'ensemble des interactions entre les particules peut être représenté en première approximation par une barrière de potentiel U que devrait franchir une particule pour effectuer une rotation de 180° autour d'un axe passant par son centre de gravité et perpendiculaire au plan d'écoulement.

Dans le cas d'un système monodispersé, si l est la longueur des particules, les mesures de biréfringence d'écoulement conduisent, du fait des interactions à des valeurs apparentes l' trop grandes qui sont données par

$$l' = l\left[1 - 2{,}25\,F(\psi)\right]^{-\frac{1}{3}}, \qquad \text{avec} \qquad \psi = \frac{U}{kT}.$$

De même, dans le cas d'un système polydispersé dont la longueur des particules les plus fréquentes est l_f, les mesures de biréfringence d'écoulement ne permettent de calculer l_f que lorsque la concentration est suffisamment faible pour que les interactions entre particules soient négligeables. Dès qu'il n'en est plus ainsi, les valeurs obtenues l'_f sont trop grandes, et l'on peut écrire, en première approximation

$$l'_f \simeq l_f\left[1 - 2{,}25\,F(\overline{\psi})\right]^{-\frac{1}{3}}, \qquad \text{avec} \qquad \overline{\psi} = \frac{\overline{U}}{kT}.$$

$\overline{U}$ est la valeur moyenne, pour toutes les espèces de particules de la solution, de la barrière de potentiel équivalente à leurs interactions, et $F(\psi)$ la fonction

$$F(\overline{\psi}) = \frac{1}{1 - e^{-\overline{\psi}}}\int_0^{\sqrt{\overline{\psi}}} e^{-x^2}x^2\,dx$$

dont les valeurs ont été calculées une fois pour toutes [14, 22, 31]. On en déduit la possibilité de déterminer la grandeur moyenne des interactions entre les particules à partir de l'étude des variations de l_g ou de l_f en fonction de la concentration.

Les valeurs ainsi obtenues de $U(c)$ permettent également d'évaluer la probabilité moyenne

$$\Pi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{\overline{\psi}}} e^{-x^2}\,dx$$

pour que, dans la solution au repos, une particule quelconque puisse effectuer spontanément, par suite de l'agitation thermique, une rotation de 180° autour d'une droite passant par son centre de gravité et perpendiculaire à son grand axe.

Ainsi que nous le verrons ultérieurement, il est des cas où l'existence de grosses particules globulaires d'ADN ne peut pas être exclue *a priori*. L'un de nous a montré [14] que, dans le cas de particules presque sphériques (p voisin de 1,25 par exemple) et indéformables en première approximation, le diamètre apparent d_g exprimé en Å est très peu différent de $9{,}55.10^3 D_g^{-\frac{1}{3}}$, D_g étant la constante de diffusion de rotation apparente. Le diamètre d_f des particules les plus fréquentes est donné par

$$d_f = d_\infty K\Lambda,$$

où d_∞ est la valeur de d_g extrapolée à $\frac{1}{g} = 0$;

$$\Lambda = \frac{\Delta_{1200} - \Delta_{400}}{\Delta_{4000} - \Delta_{400}}, \quad \Delta_{400}, \Delta_{1200} \text{ et } \Delta_{4000}$$

étant les valeurs de l'intensité de la biréfringence pour $g = 400$, 1 200 et 4 000 sec^{-1}; K est une constante numérique dont les valeurs sont : 2,1 pour $\Lambda < 0{,}7$; 1,8 pour $\Lambda = 0{,}7$ et 1,5 pour $\Lambda > 0{,}7$. Dans les mêmes conditions, le terme optique $G_1 - G_2$ a pour valeur

$$G_1 - G_2 \simeq \frac{1}{4\pi}\left[n_1^2 - n_2^2 + \frac{(n_1^2 - n^2)(n_2^2 - n^2)}{10n^2}\right] \times \left[\frac{n_1^2 + 2n^2}{3n^2} - \frac{n_1^2 - n^2}{15n^2}\right]^{-1}\left[\frac{n_2^2 + 2n^2}{3n^2} + \frac{n_2^2 - n^2}{30n^2}\right]^{-1}.$$

D'où, avec les mêmes notations que précédemment,

$$\frac{4\pi}{45}\,\frac{G_1 - G_2}{n^2} = \frac{1 + (1+\alpha)^2[(1+\alpha)^2 + 40\varepsilon - 2]}{209 + (1+\alpha)^2[44(1+\alpha)^2 - 90\varepsilon + 197]}$$

en se limitant au 2e ordre pour α et au premier pour ε. Il en résulte que dans le cas de l'ADN, l'anisotropie des particules est donnée, en première approximation, par

$$A \simeq 5{,}54\,\frac{G_1 - G_2}{n^2} - 0{,}1126.$$

b) **Viscosité.**

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un viscomètre Chaix de type Couette à gradient de vitesse constant ($g = 15{,}3$ sec^{-1}). En absence de théorie commodément utilisable de la viscosité des suspensions polydispersées de bâtonnets rigides, nous avons déterminé les valeurs de la viscosité spécifique à gradient nul à l'aide de la relation [33] suivante

$$(\eta_{sp})_g = (\eta_{sp})_{g=0}[1 - 0{,}5\alpha^2 + 0{,}45\alpha^4], \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{g}{4D},$$

en prenant pour D les valeurs D_f (constante de diffusion de rotation des particules les plus fréquentes)

déduites des résultats de biréfringence d'écoulement. De la viscosité intrinsèque $[\eta]$, obtenue par extrapolation à concentration nulle de $\frac{(\eta_{sp})_{g=0}}{C}$, nous avons déduit un ordre de grandeur approximatif de l'allongement moyen des particules par application ([34]) de la relation $[\eta] = \frac{NV}{M} \wedge (p)$, où l'on remplace d'ailleurs, en première approximation ([35]), le produit $\frac{NV}{M}$ (N nombre d'Avogrado, V volume hydrodynamique d'une particule, M poids moléculaire) par le volume spécifique v de l'acide nucléique ou plus exactement, pour le volume hydrodynamique $\mathcal{V}$ des particules contenant 1g. d'ADN. Pour les valeurs élevées de l'allongement ($p \geqslant 20$), on peut prendre pour $\wedge(p)$ une relation simplifiée ([36]) telle que

$$\wedge(p) = 0{,}234\, p^{1,7}.$$

Les valeurs expérimentales de $[\eta]$ ont été également discutées en prenant comme modèle de particule une pelote gaussienne satisfaisant à la relation de Flory

$$[\eta] = 2{,}1 \,.\, 10^{23} M.^{-1} (\overline{R}^2)^{\frac{3}{2}}$$

où M est le poids moléculaire et $\overline{R}^2$ le carré moyen de la distance entre les extrémités de la pelote.

L'un de nous a donné récemment les grandes lignes ([37]) de l'extension de la théorie de la viscosité de Eyring ([38, 39]) au cas des suspensions. On peut écrire

$$\eta = \frac{C}{V} h e^{\frac{\Delta\mathcal{F}}{kT}},$$

où C est la concentration volumique, V le volume d'une particule et $\Delta\mathcal{F}$ l'énergie libre d'activation d'écoulement. En absence d'interaction, c'est-à-dire pour C suffisamment petit, $\Delta\mathcal{F}$ se réduit à $\Delta\mathcal{F}_S$ qui correspond à la perturbation du solvant par les particules, et peut, en principe, être entièrement calculé à partir de considérations hydrodynamiques. Pour C quelconque, on peut écrire en première approximation

$$\Delta\mathcal{F} = \Delta\mathcal{F}_S + \Delta\mathcal{F}_R + \Delta\mathcal{F}_T,$$

$\Delta\mathcal{F}_R$ étant relatif à la rotation des particules autour de leur centre de gravité et $\Delta\mathcal{F}_T$ à leur translation le long des lignes de courant. On a vu que les mesures de biréfringence d'écoulement permettent d'évaluer pour chaque concentration C la barrière de potentiel $\overline{U}(C)$ équivalente aux interactions des particules lors de leur rotation. D'autre part, on peut montrer :

1° que $\Delta\mathcal{F}_R$ est peu différent de $\frac{U(C)}{2\pi p}$, p étant le rapport d'axe moyen des particules tel qu'il se déduit de $[\eta]$;

2° que $\Delta\mathcal{F}_T$ est du même ordre de grandeur que $7\overline{W}(C)$, $\overline{W}(C)$ étant la valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules voisines de la solution au repos. Lorsque $C \to 0$, pour un gradient donné, $\frac{\eta_{sp}}{C} \to [\eta]_g$, d'où l'on déduit, puisque les interactions sont alors négligeables,

$$\frac{h}{V} e^{\frac{\Delta\mathcal{F}_S}{kT}} = \eta_0 \Big([\eta]_g C + 1 \Big),$$

si η_0 est la viscosité du solvant.

Par suite, pour une concentration quelconque, on peut écrire

$$\eta = \eta_0 (1 + C[\eta]_g) e^{\frac{\overline{U}(C)}{2\pi p kT}} e^{\frac{7\overline{W}(C)}{kT}},$$

ce qui permet de déterminer $\overline{W}(C)$ à partir des valeurs de la viscosité et d'évaluer ainsi, en fonction de la concentration, l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules voisines dans la solution.

c) **Absorption.**

Les mesures d'absorption, qui ont surtout été utilisées comme méthode de dosage rapide par comparaison avec des solutions étalons, ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon.

d) **Précision et reproductibilité.**

Chaque valeur de χ et de Δ est obtenue en faisant la moyenne de 10 lectures. Pour des solutions stables et d'intensité de biréfringence moyenne (δ entre 5 et 10° par exemple), si l'on répète plusieurs fois des séries de 10 lectures, les moyennes correspondantes sont reproductibles à $\pm 0{,}1°$ pour χ et à $\pm 0{,}25°$ pour δ. Il résulte du mode de détermination de l_f, l_m et π que les précisions sur ces grandeurs sont respectivement ± 50 Å, ± 200 Å et $\pm 0{,}1$. Dans les mêmes conditions, les précisions sur G et $\overline{A}$ sont respectivement $\pm 4.10^{-4}$ et $\pm 2.10^{-3}$. La précision sur d_f pour les particules globulaires est de l'ordre de ± 10 %.

La précision sur η est de l'ordre de $\pm 5.10^{-5}$ poise, d'où une précision de l'ordre de ± 1 % sur $(\eta_{rel})_g$; par contre, la précision sur $\frac{(\eta_{sp})_{g=0}}{C}$ pour les faibles concentrations et sur $[\eta]$ ne dépasse guère ± 10 %.

Les données expérimentales permettent d'étudier avec une bonne précision les variations des grandeurs l_f et $\overline{A}$ relatives à la suspension polydispersée de bâtonnets rigides équivalente à une solution d'acide

desoxyribonucléique. Par contre, pour des grandeurs telles que $\overline{U}$ ou $\overline{W}$, on est obligé, pour l'instant, de se contenter d'ordres de grandeur, principalement à cause des incertitudes liées aux hypothèses simplificatrices introduites pour en permettre le calcul à partir des mesures de biréfringence d'écoulement et de viscosité.

Nous avons précisé antérieurement (1) les précautions à prendre pour assurer une bonne reproductibilité lors de prélèvements successifs d'un même échantillon d'ADN. Dans ces conditions les valeurs de l_f sont en général reproductibles à ± 3 % près; la dispersion des résultats ne dépasse que rarement ± 5 % et ce n'est que très exceptionnellement qu'elle atteint ± 10 %.

MATÉRIEL

L'ADN étudié est celui du thymus de veau. Le mode de préparation, de purification et de fractionnement utilisé a été publié précédemment (1). Rappelons seulement que les diverses fractions séparées sont obtenues par dissolution progressive d'un précipité unique qui provient de l'addition à une solution d'ADN dans NaCl de deux volumes d'alcool à 96 % et qui est mis à gonfler dans une solution de NaCl molaire.

Les caractéristiques des divers échantillons étudiés dans le présent travail sont données dans le tableau I. Les temps de prélèvement sont comptés à partir de la mise en gonflement du précipité par l'alcool. Les solutions concentrées sont conservées dans NaCl M à 4° C, en présence d'une très petite quantité de chloroforme pour éviter toute contamination bactérienne.

REMARQUES SUR LA LONGUEUR DES PARTICULES d'ADN

Nous avons déterminé les caractéristiques des bâtonnets équivalents pour plus de 800 solutions préparées dans des conditions différentes à partir des échantillons successifs et ayant été soumises à des traitements différents. Les solutions examinées sont presque toutes très fortement polydispersées et permettent de constater une grande variabilité de la taille en fonction des conditions de préparation et des traitements subis.

Comme nous ne connaissons pas de manière directe l'état d'hydratation des particules aux très grandes dilutions, nous nous limiterons à l'examen des valeurs de l_f, l_m et π. Toutes ces valeurs sont relatives à des solutions suffisamment diluées (et en présence d'électrolytes) pour que les interactions entre les particules soient négligeables en première approximation. L'ensemble des valeurs obtenues s'étale dans un très large intervalle : de 600 à 10 000 Å pour l_f, de 2 700 à 14 300 Å pour l_m, et de 0,5 à 13,5 pour π. La distribution des tailles est extrêmement irrégulière. Toutefois, certaines longueurs apparaissent de façon préférentielle (900, 1 500, 2 100, 2 800, 3 700, 4 700, 5 600, 6 200, 6 800, 7 400, 8 200, 8 700, 9 200 Å pour l_f; 3 400, 4 300, 4 800, 5 700, 6 700, 8 700, 11 500 et 13 000 Å pour l_m), mais avec des fréquences relatives toujours faibles (la fréquence la plus grande est 7,6 % pour l_f et 10,2 % pour l_m). Il est à noter que pour le taux de polydispersion π on observe un maximum de fréquence assez aigu (13,9 %) vers 5,7; d'ailleurs, 56,2 % des solutions examinées ont un taux de polydispersion compris entre 5 et 7.

Nous ne discuterons pas ici la question de savoir si les particules d'ADN observées en solution préexistent avec les mêmes dimensions dans les noyaux des cellules du thymus, ou si elles sont le résultat d'agrégations ou de dégradations se produisant lors de l'extraction, de la purification et du fractionnement.

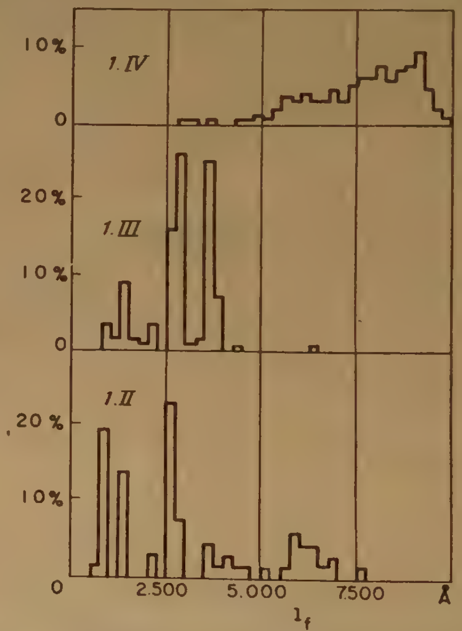


Fig. 1. — Distribution des tailles des particules les plus fréquentes pour les échantillons 1.II, 1.III et 1.IV.

Les difficultés d'un tel problème ont été récemment montrées dans le cas comparable des ADN du phage D_4 de *Salmonella enteritidis* (40). Il ne faut d'ailleurs pas perdre de vue que l_f et l_m ne sont que des « longueurs hydrodynamiques ».

Si au lieu d'envisager la distribution générale

des tailles de toutes les particules d'ADN extraites d'un échantillon de thymus de veau, on compare les valeurs des l_f relatives aux fractions successives, on constate qu'en première approximation les celle-ci provient d'une fraction de solubilité moins rapide. La figure 1 donne, à titre d'exemple, les distributions des l_f pour toutes les solutions préparées à partir de trois fractions de vitesses de solubilité

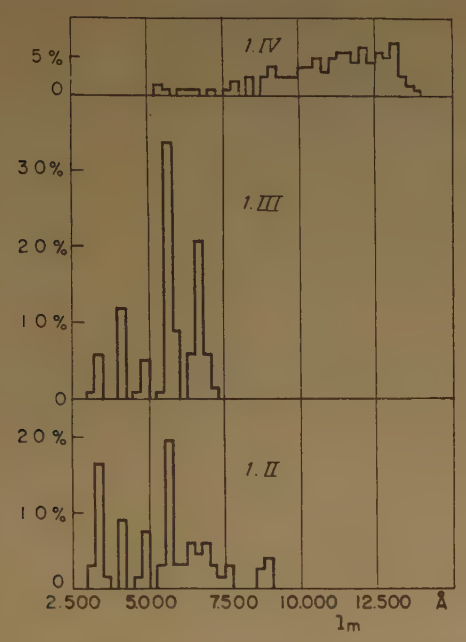


Fig. 2. — Distribution des tailles des particules les plus grandes pour les échantillons 1.II, 1.III et 1.I.V

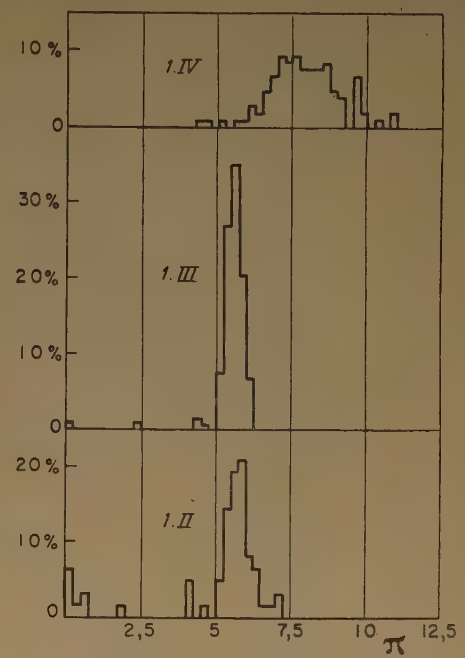


Fig. 3. — Distribution des taux de polydispersion pour les échantillons 1.II, 1.III et 1.IV.

TABLEAU I

Echantillons d'ADN étudiés.

N° de la préparation	N° de l'échantillon	Mode d'obtention de l'échantillon	Concentration	Solvant
1	1.I	Prélevé au bout de 24 h.	0,8 mg/ml	NaCl M + Citrate M/100
—	1.Ia	Dialyse de 1.I.	—	H_2O
—	1.II	Prélevé au bout de 2 mois.	1,8 mg/ml	Nacl M + Citrate M/100
—	1.III	Prélevé au bout de 9 mois.	—	—
				NaCl M + Citrate M/100
—	1.IIIa	Dialyse de 1.III.	2,1 mg/ml	H_2O
—	1.IV	Prélevé au bout de 14 mois.	1,9 mg/ml	NaCl M + Citrate M/100
—	1.IV *a*	Partie inférieure de 1.IV après 2 mois de sédimentation.	2 mg/ml	—
—	1.IV *b*	Dialyse de 1.IV.	0,58 mg/ml	H_2O
—	1.IV *c*	Dialyse de 1.IV *b* pendant 2 mois.	—	—
—	1.IV *d*	Dialyse de 1.IV *a* pendant 1 mois.	1,15 mg/ml	—
—	1.VI	Prélevé au bout de 18 mois.	2 mg/ml	NaCl M + Citrate M 100
2	2.V	Prélevé au bout de 24 h.	1,9 mg/ml	—
—	2.VII	Prélevé au bout de 1 mois. Sevag. — Nouveau précipité par l'alcool et redissolution.	2,8 mg/ml	—
—	2.VIII	Prélevé au bout de 4 mois. Sevag. — Nouveau précipité par l'alcool et redissolution.	1,1 mg/ml	—
—	2.IX	Prélevé au bout de 6 mois. Sevag. — Nouveau précipité par l'alcool et redissolution.	1,3 mg/ml	NaCl/0,14 M
—	2.X	Prélevé au bout de 7 mois. Sévag. — Nouveau précipité par l'alcool et redissolution.	1,1 mg/ml	NaCl M + Citrate M/100
—	$2.XI_1$	Prélevé au bout de 10 mois. Sevag. — Nouveau précipité par l'alcool et remise en gonflement dans NaCl M. Prélèvement au bout de 16 h.	0,4 mg/ml	—
—	$2.XI_2$	Comme $2.XI_1$, mais prélèvement au bout de 5 jours.	0,8 mg/ml	—
—	$2.XI_3$	Comme $2.XI_1$, mais prélèvement au bout de 1 mois.	1,8 mg/ml	—

particules contenues dans une solution sont d'autant plus grandes et d'autant plus polydispersées que décroissantes. La figure 2 donne les distributions des l_m pour les mêmes solutions, et la figure 3 celles des π.

Ainsi que nous le verrons, les diverses fractions diffèrent entre elles, non seulement par la taille des particules, mais par les propriétés de celles-ci, en particulier par la façon dont elles se modifient sous l'action de divers facteurs physiques. On remarque que pour chaque fraction il y a un parallélisme assez net entre la distribution des tailles les plus fréquentes et celle des tailles les plus grandes des particules.

La grande diversité des valeurs de l_f pour une même fraction ne correspond pas à un manque de reproductibilité des résultats. Celle-ci est en général très bonne lorsque toutes les conditions expérimentales sont maintenues constantes. Par contre, ainsi que nous le verrons, l'état des particules d'ADN en solution dépend (de façon reproductible) d'un grand nombre de paramètres. Il en résulte que parler des dimensions des particules d'ADN en solution n'a aucun sens si on ne précise pas en même temps les conditions de la mesure (concentration, pH, force ionique, etc...). *A fortiori*, il n'est pas possible, dans l'état actuel des recherches, de définir « une molécule » d'ADN en solution.

Dans les parties II et III de ce travail, nous examinerons successivement, pour des solutions de comportements différents provenant de fractions différentes, l'action de la concentration, du chauffage, du traitement mécanique, du pH et de la force ionique, sur les dimensions, les interactions et l'anisotropie optique des particules d'acide desoxyribonucléique. En outre, nous discuterons la compatibilité des résultats fournis par les diverses techniques ainsi que la validité des différents modèles proposés pour la structure des particules d'ADN en solution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Barbu et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1956, **65**, 17.
(2) H. Schwander et R. Signer. — *Helv. Chim. Acta.*, 1950, **33**, 1521.
(3) J.W. Rowen. — *Biochim. Biophys. Acta.*, 1953, **10**, 391.
(4) J.W. Rowen, M. Eden et H. Kahler. — *Biochim. Biophys. Acta.*, 1953, **10**, 89.
(5) M.E. Reichmann, S.A. Rice, C.A. Thomas et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76** 3047.
(6) J.W. Rowen et A. Norman. — *Arch. Biochem. Biophys.* 1954, **51**, 524.
(7) M. Goldstein et M.E. Reichmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3337.
(8) H. Schwander et R. Cerf. — *Helv. Chim. Acta.*, 1949, **32**, 2356.
(9) H. Schwander. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 718.
(10) H. Schwander et R. Cerf. — *Helv. Chim. Acta.*, 1951, **34**, 436.
(11) H. Schwander et R. Signer. — *Helv. Chim. Acta.*, 1951, **34**, 1344.
(12) H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 719.
(13) H. Kahler et B.J. Lloyd. — *Biochim. Biophys. Acta.*, 1953, **10**, 355.
(14) M. Joly. — *dans* J. Loiseleur, Techniques de Laboratoire (Masson, Paris) 1954, **1**, 538.
(15) Y. Bjornstahl. — *Z.f. Physik.*, 1942, **119**, 245.
(16) M.I.H. Wayland. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 27 *S*.
(17) J. Leray. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **25**, 755.
(18) A. Frey-Wyssling et H. Weber. — *Helv. Chim. Acta.*, 1941, **24**, 278.
(19) O. Snellman. — *Arch. Kemi. Min. Geol.* 1945, **19 A**, 30.
(20) A. Peterlin et H.A. Stuart. — *Z.f. Physik* 1939, **112**, 1 et 129.
(21) H.A. Scheraga, J.T. Edsall et J.O. Gadd. — *J. Chem. Phys.* 1951, **19**, 1101.
(22) M. Joly. — *Trans. Faraday. Soc.*, 1952, **48**, 279.
(23) R. Gans. — *Ann. Physik.*, 1928, **86**, 628.
(24) J.M. Burgers. — *Second Report on viscosity and plasticity* (Amsterdam 1938).
(25) W. Kuhn. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **161** A, 1 et 447.
(26) R.G. Northrop, R.L. Nutter et R.L. Sinsheimer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5134.
(27) C.F. Vilbrandt et H.C. Tennent. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1806.
(28) C. Sadron. — *J. Phys. Rad.*, 1937, **8**, 481 et 1938, **9** 381.
(29) M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 536.
(30) J.B. Donnet. — *C.R.* 1949, **229**, 189.
(31) M. Joly. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 900.
(32) M. Joly. — *Kolloid Z.* 1952, **126**, 77.
(33) W. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta.*, 1945, **28**, 97.
(34) R. Simha. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 25.
(35) J. Pouyet. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 616.
(36) J.N. Mehl, J.L. Oncley et R. Simha. — *Science* 1940, **92**, 132.
(37) M. Joly. — *Kolloid Z.* 1956, **145**, 65.
(38) R.H. Ewell et H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 726.
(39) W.J. Moore et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 391.
(40) E. Barbu, J. Basset, M. Joly et A. Wahl. — *J. Polymer Science* (*sous presse*).

N° 100. — EFFETS CHIMIQUES DES RAYONNEMENTS NUCLÉAIRES SUR LA 8-HYDROXYQUINOLEINE EN SOLUTION AQUEUSE

par S. KERTÉS, M. LEDERER, M. LEFORT

(Laboratoire Curie, Paris 5e.)

(*Manuscrit reçu le* 2.7.56)

SOMMAIRE

On a étudié l'effet des rayons γ sur les solutions aqueuses HCl, 0,1 N de la 8-hydroxyquinoléine dans le but de savoir si ce composé restait utilisable pour l'analyse et la séparation de produits de fission ou autres élements présentant une très grande radioactivité. La 8-hydroxyquinoléine en solution aqueuse d'HCl est extrêmement radiorésistante et peut être employée en présence de dizaines de curies de radioéléments. Parmi ses produits de radiolyse isolés par chromatographie sur papier, les uns conservent des propriétés complexantes et ont une structure très voisine de l'oxine de départ. Pour les autres, formés au cours d'une dégradation prolongée, le cycle contenant l'azote a été détruit, mais il subsiste un noyau benzénique.

Le traitement des produits de fission à une échelle industrielle pose des problèmes importants dans un avenir immédiat. Les méthodes de séparation par échange d'ions et par extraction, de même que par précipitation ou tout autre procédé, utilisent dans la plupart des cas des réactifs organiques. Il apparaît donc intéressant d'étudier le comportement de divers réactifs organiques soumis à des irradiations d'intensités analogues à celles que l'on peut rencontrer au cours de séparations de produits de fissions de très grande activité.

Lorsqu'on observe le comportement d'un composé organique il ne faut pas seulement prendre en considération le rendement de destruction de cette substance, mais aussi la possibilité de formation de dérivés ayant des propriétés complexantes différentes de la substance de départ. Dans cet article nous rapportons un travail fait dans cet esprit sur la 8-hydroxyquinoléine.

Nous n'avons pas approfondi l'étude de la structure des produits d'irradiation autrement que par des indications spectrophotométriques et par séparation chromatographique sur papier.

I. — IRRADIATION. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Nous avons irradié avec la source de 90 curies de radiocobalt du Laboratoire de M. HAÏSSINSKY, des solutions aqueuses d'hydroxyquinoléine à 5 gr et 50 mg par litre dans HCl 0,1 Normal. D'après l'étalonnage au dosimètre chimique au sulfate ferreux, le débit maximum (dose absorbée par gramme et par seconde) était de 30 rads/sec ($G = 15{,}6$ Fe^{++} oxydés par 100 éV).

La destruction de la 8-hydroxyquinoléine était observée d'abord en examinant le spectre de la solution. Les séparations chromatographiques qui

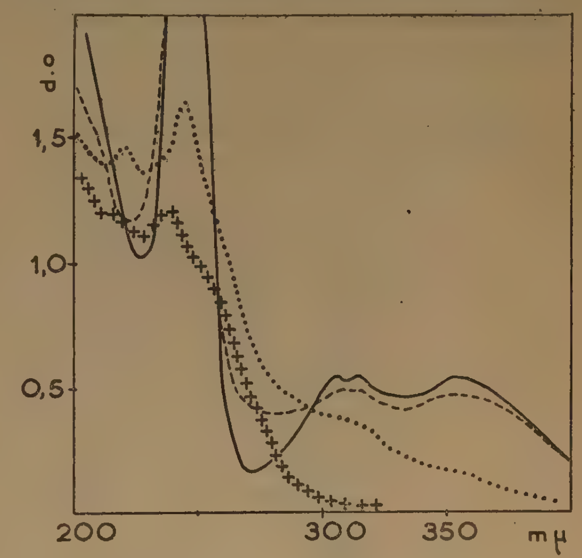


Fig. 1. — Solution aqueuse d'hydroxyquinoléine 50 mgr par litre, irradiée :
— — — 30.10^18 ev/cm^3
● ● ● 130.10^18 ev/cm^3
+ + + 300.18^18 ev/cm^3
——— Solution initiale.

ont permis d'isoler différents produits de radiolyse seront décrites plus loin.

Le spectre de la 8-hydroxyquinoléine (HCl 0,1 N) présente des maxima d'absorption bien connus à 2 050 et 2 500 angströms (1).

Ce spectre est très peu modifié lorsqu'on irradie une solution d'hydroxyquinoléine à 5 gr par litre même avec des doses très fortes de plusieurs millions de rads.

En irradiant des solutions plus diluées (50 mg/l)

(4.10^{-4} M) on constate que le coefficient d'extinction est fortement augmenté pour presque toutes les longueurs d'onde (d'un facteur 5 pour 2.10^6 rads). Le spectre est également déplacé vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à 4 000 Å, et le minimum de 2 750 Å est moins prononcé. Avec des doses de 5.10^6 rads, on réussit à faire disparaître les maxima de 3 070 et 3 550 Å, bien que l'absorption subsiste surtout dans l'ultraviolet (fig. 1).

En se basant seulement sur la disparition des deux bandes comprises entre 3 000 et 4 000 Å, on peut évaluer que le rendement de destruction de l'hydroxyquinoléine est inférieur à $G \doteq 0{,}1$ molécule par 100 éV, ce qui classe ce composé parmi les plus radiorésistants que l'on connaisse. Cette propriété est probablement liée à la structure de la molécule, en particulier aux cycles benzéniques [2].

2. — ÉTUDE CHROMATOGRAPHIQUE

a) Chromatographie sur papier de la 8-hydroxyquinoléine.

Les considérations suivantes nous ont guidées pour le choix du solvant pour la séparation de la 8-hydroxyquinoléine de ses produits d'irradiation : le domaine de R_f le meilleur pour la substance de départ serait aux environs de 0,5, puisqu'ainsi tout produit qui augmente ou abaisse la valeur de R_f serait séparé. C'est aussi dans cette région de R_f compris entre, 0,2 et 0,7, que le R_M est une fonction presque linéaire de la valeur de R_f (voir réf. 3). Ainsi l'on obtient les différences de R_f optima pour une différence donnée de coefficients de partage.

On a d'abord essayé le butanol saturé de HCl 1N, en raison de la séparation obtenue par WALKER [4] sur les bases pyridiniques grâce à un mélange analogue. Dans notre cas, l'oxine a un R_f de 0,82 et on observe une tache double montrant en lumière ultraviolette que l'oxine se déplace en partie sous forme de complexes de Mg et Ca (impuretés habituellement contenues dans le papier) et en partie en tant qu'oxine libre.

Une augmentation d'HCl dans le solvant diminue la distribution en deux tâches mais augmente la valeur de R_f.

Nous avons donc remplacé le butanol par l'alcool amylique, ce qui supprime la double tache déjà avec HCl 4 N. Les valeurs de R_f sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Valeur de R_f de l'oxine dans différents solvants.

Solvant	Valeur de R_f
Butanol saturé avec HCl 1 N	0,82 double tache
— — — HCl 2 N	0,80
— — — HCl 3 N	0,82
— — — 10 % HAc	0,91 — —
Alcool amylique — HCl 3 N	0,50 — —
— — — HCl 4 N	0,54

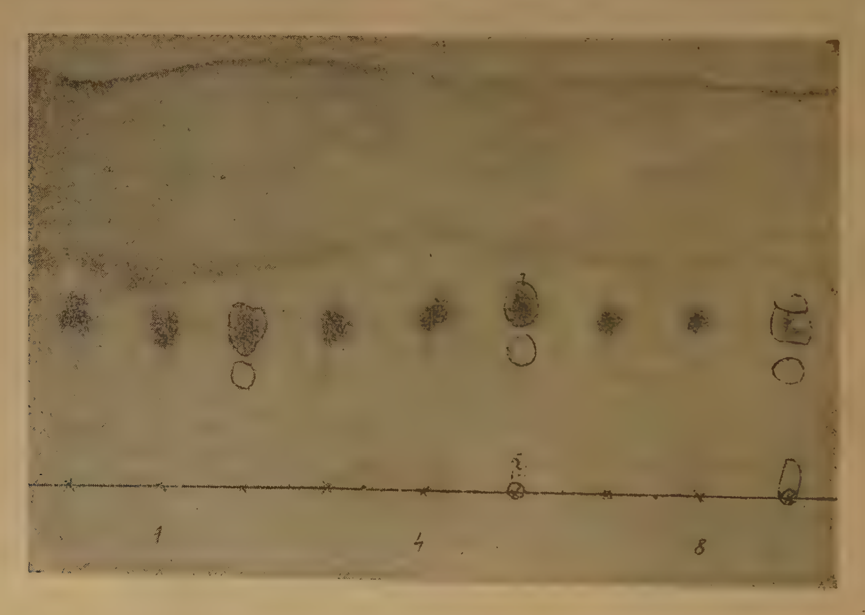


Fig. 2. — Chromatogramme d'hydroxyquinoléine irradiée.

b) Chromatographie des produits irradiés.

On déposait directement sur la feuille de papier quelques gouttes de la solution 5 gr/l irradiée avec de très fortes doses de 5 à 20.10^6 rads. On dével-

lopait pendant 20 à 40 h avec l'alcool amylique HCl 4 N, par la méthode ascendante habituelle.

La figure 2 montre le chromatogramme sous lumière ultraviolette. La tache de l'oxine chevauche avec une tâche de couleur légèrement plus sombre et de valeur de R_f un peu plus grande. En dessous, se trouve une autre tache de couleur jaune, et dans la région du point d'application deux taches brunes. On désignera par la suite sous les numéros 1, 2, 3 et 4, les produits séparés correspondant à ces tâches en comptant à partir du point d'application.

c) Étude des spectres des produits séparés.

Après séparation chromatographique, nous avons découpé chaque tâche et suspendu dans l'eau acidulée HCl 0,1 N les bandes de papier correspondantes. Après agitation, on obtient ainsi des solutions aqueuses dont on a pris les spectres ultraviolets et visibles (fig. 3).

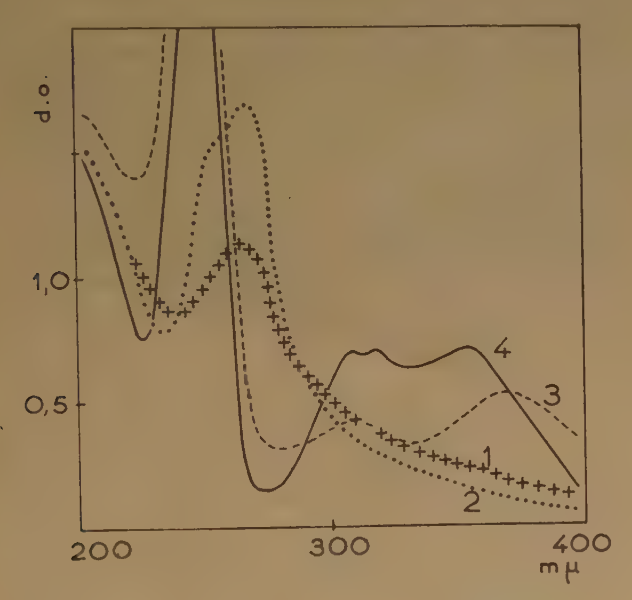


Fig. 3. — Spectre des produits d'irradiation.

+ + + tache chromatographique nº 1.
● ● ● » » nº 2.
— — — » » nº 3.
——— » » nº 4.

Solution 5 gr. par litre irradiée à 10^{21} ev/cm³.

Le produit nº 4 correspondant aux deux taches se recouvrant partiellement à un spectre identique à celui de la 8-hydroxyquinoléine.

Le composé nº 3 présente un spectre assez voisin du précédent mais légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Le maximum de 3 550 passe à 3 750 Å et le coefficient d'extinction est très supérieur à celui de la substance de départ. Le déplacement bathochrome et l'exhaltation de l'absorption pourraient être considérés comme des indications de la fixation d'un ou deux radicaux hydroxyles supplémentaires sur l'anneau (5). On sait en effet que la radiolyse de l'eau conduit à la formation de radicaux OH qui peuvent se fixer par exemple sur le phénol (6) pour donner un produit hydroxylé.

La 1re et la 2e tache ont des spectres très voisins. Les maxima de 3 550 et 3 070 Å ont disparu et l'absorption de la lumière croît régulièrement lorsque λ diminue entre 500 et 300 mμ, ce qui confère la couleur brune observée. Il subsiste une bande très intense dont le maximum se situe aux alentours de 2 700 Å; le spectre dans l'UV présente de très grandes ressemblances avec celui du phénol. On peut penser que ces deux derniers composés sont des quinones, analogues à celles que l'on observe après une irradiation prolongée de benzène en présence d'oxygène (6). La disparition des bandes d'absorption entre 3 000 et 4 000 Å correspond probablement à la destruction du cyle contenant l'atome d'azote, dont on sait par ailleurs qu'il est plus sensible au rayonnement que le noyau benzénique.

En irradiant à nouveau les produits 1, 2 et 3 avec une dose de 2.10^6 rads, on est conduit finalement au même composé, incolore du moins pour la concentration à laquelle il est produit, mais présentant une bande d'absorption aux alentours de 2 650 Å, comme le phénol (fig. 4).

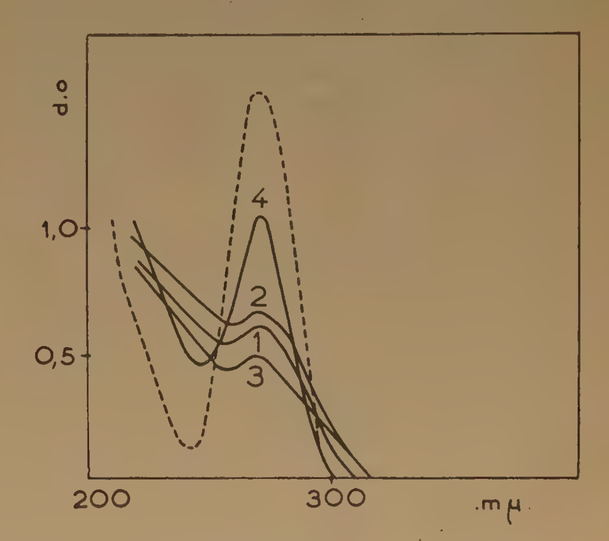


Fig. 4. — Spectre des produits d'irradiation après une nouvelle irradiation de 700.10^{18} ev/cm³.

1 Tache chromatographique nº 1.
2 » » nº 2.
3 » » nº 3.
4 » » nº 4.
- - - Spectre du phénol.

4. — ÉTUDE QUALITATIVE DES RÉACTIONS DES PRODUITS D'IRRADIATION AVEC DIVERS CATIONS

On a préparé des solutions aqueúses des produits d'irradiation en découpant des fragments de chromatogramme et en les suspendant dans l'eau pendant plusieurs heures en agitant. On ajoutait à ces solutions un mélange tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium, ou bien on les rendait ammoniacales. On en déposait quelques gouttes sur une lame, on leur ajoutait des solutions aqueuses de divers sels métalliques et on notait le changement de couleur, la précipitation et la fluorescence dans l'ultraviolet. Aucun des 4 produits ne présente de fluorescence sans l'addition de composés métalliques lorsqu'ils sont en solution acide acétique. Par contre en solution ammoniacale, tous sont florescents, mais le produit 4 l'est beaucoup plus intensément que les autres.

Des essais ont été fait avec les cations suivants :

Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ca, Al, UO_2, Ce, Th, Sn^{II}, Bi, Sb, Fe^{3+}, Cd, Mn, Ga et Pd.

Le composé nº 1 en tampon acétique ne donne aucun précipité, sauf avec l'antimoine (précipité blanc de l'anion antimonyle insoluble). Les ions ferriques provoquent un changement de coloration vers le rouge sans doute par suite de formation d'acétate ferrique. En dehors d'une légère fluorescence observée en présence de zinc et d'aluminium, aucune réaction n'a été détectée. En milieu ammoniacal, on n'observe pas de réaction non plus, en dehors de la précipitation des hydroxydes de U, Ce, Zn, Al, Pb, Fe, Cu, Cd, Mn.

Le composé nº 2 se comporte comme le nº 1, c'est-à-dire n'a pratiquement aucun effet spécifique important, excepté une légère fluorescence en présence du plomb.

Avec le composé nº 3 dont la valeur de R_f approche de celle de l'oxine de départ, on obtient au contraire en solution acétique des précipités avec le fer et l'antimoine, des changements de couleur de jaune à orange avec Al, Ni, Co, Sn, Bi et Zn, une fluorescence notable en présence de Al, Sn et Zn. En solution ammoniacale, l'uranium provoque un précipité brun, le cérium un vert, le cadmium un vert gélatineux, le gallium un noir.

Avec le composé nº 4 on a observé les propriétés complexantes habituelles de la 8-hydroxyquinoléine : en tampon acétique, précipités de Co, Zn, Al, Ni, Sb, Fe, Cu, Cd, Zn; fluorescence sans précipitation avec Ca et Sn. En solution ammoniacale on a provoqué la précipitation de U, Co, Zn, Al, Ce, Fe, Mn, Cu et Cd.

CONCLUSION

L'étude que nous avons faite permet de montrer d'abord que la 8-hydroxyquinoléine en solution aqueuse HCl est *extrêmement radiorésistante en solution aqueuse acide.* Elle peut donc être employée en présence d'activités importantes correspondant à plusieurs dizaines de curies. Elle conduit, au moins à un produit qui présente lui aussi des propriétés complexantes et dont la structure nous semble très voisine de celle de la 8-hydroxyquinoléine. Au contraire les produits ultérieurs de dégradation n'ont plus les mêmes propriétés complexantes et pourraient être des dérivés polyhydroxylés du benzène. Il faut des doses énormes pour en produire de très faibles quantités.

L'un de nous (S.K.) remercie le Gouvernement français qui lui a accordé une bourse d'étude à l'Institut du Radium.

Paris, le 29 juin 1956.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. W. Ewing et E. A. Steckl. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946 (2), **68**, 2181.
(2) M. Burton — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 130.
(3) E. C. Bate-Smith et R. G. Westall. — *Biochim. et Biophys. Acta.*, 1950, **4**, 427.
(4) W. Walker. — *Aust. J. Science*, 1950, **13**, 26, 84.
(5) Braude. — *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 1945, **42**, 105.
(6) M. Lefort. — *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Série Haïssinsky, éd. Masson, Paris, 1955, **1**, 187.

N° 101. — PHOTOGRAPHIE DE FRONTS DE FLAMMES DE DÉFLAGRATION TRES PEU LUMINEUX ET EN MOUVEMENT UNIFORME RAPIDE : CAMERA A FILM MOBILE SANS FIN SE DÉPLAÇANT A LA VITESSE DE L'IMAGE

Note de J. COMBOURIEU

[*Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 9.7.56.)

SOMMAIRE

L'appareil, que nous avons réalisé pour l'étude des vitesses fondamentales de déflagration, comprend trois parties principales :

1° Un dispositif de combustion à pression constante, dans un tube, assurant la reproductibilité de la vitesse linéaire de la flamme;

2° Une caméra à tambour tournant pour mesurer la vitesse du mouvement uniforme de la flamme;

3° Une caméra à film mobile suivant l'image de la flamme afin d'obtenir des photographies du front de flamme même dans les cas les plus défavorables (flammes rapides et peu lumineuses). Le gain en contraste et en netteté est très important par rapport à la méthode « stroboscopique » généralement employée jusqu'à présent. Les négatifs peuvent être agrandis facilement 15 fois. On peut ainsi disposer de clichés permettant la mesure précise des aires de fronts de flammes dans les tubes et par suite des vitesses fondamentales de déflagration.

L'emploi de la méthode dite méthode du tube pour la détermination des vitesses fondamentales de combustion nécessite, d'une part, la mesure de la vitesse linéaire de déplacement de la flamme par rapport aux gaz frais dans des conditions expérimentales assurant l'uniformité de cette vitesse (inflammation à une extrémité du tube ouverte sur un volume gazeux important par rapport à celui du tube et à la même pression que le mélange combustible), d'autre part la mesure de l'aire du front de flamme et celle de l'aire de la section droite du tube ou de la base du front de flamme lorsque celui-ci n'arrive pas jusqu'aux parois.

I. — Conditions de reproductibilité de la vitesse linéaire.

Dans notre dispositif expérimental de combustion à pression constante, qui sera décrit plus en détail ultérieurement, l'ouverture du tube sur le réservoir rempli d'azote, qui sert de volant de pression pendant la déflagration, est suivie de l'inflammation immédiate du mélange. On évite ainsi l'interdiffusion, qui est rapide, entre les deux récipients, tube et réservoir.

D'autre part, le fonctionnement du robinet de communication entre le tube et le réservoir ne perturbe pas le mélange au voisinage des électrodes. La vanne, étanche au vide, est en effet constituée par une lame métallique mince percée d'un orifice de diamètre égal à celui du tube et coulisse perpendiculairement à l'axe du tube.

L'inflammation elle-même est réalisée par une étincelle d'induction de voltage constant. La disposition des électrodes en fil de tungstène joue un rôle important sur la forme de la flamme qui prend naissance : avec un tube cylindrique vertical, l'espace entre les électrodes est centré sur l'axe du tube de façon à obtenir un front de flamme de révolution autour de cet axe vertical. Aux pressions pas trop faibles l'espace entre les électrodes peut être très réduit (1 mm par exemple) et l'inflammation est centrée et quasi ponctuelle comme dans la méthode de la bulle de savon ou de la bombe sphérique. Au besoin un diaphragme circulaire dont l'orifice a un diamètre compris entre le tiers et le quart du diamètre du tube [1] et d'épaisseur à peu près égale à son diamètre d'ouverture, est placé au-dessus des électrodes pour assurer un meilleur centrage de la flamme (inflammation par flamme pilote centrée) et éventuellement supprimer les vibrations qui peuvent se produire après la période de propagation uniforme et en réduire la durée; dans ce cas la distance entre les électrodes peut être augmentée, ce qui améliore le pouvoir d'inflammation de l'étincelle.

Ces conditions étant réalisées la vitesse linéaire de la flamme est reproductible au degré de précision de sa mesure, soit à 1-1,5 % près en moyenne (méthode du tambour tournant de MALLARD et LE

CHATELIER avec repères de distance sur le tube et base de temps synchronisée sur le secteur 50 périodes par seconde).

II. — Critique de la méthode du secteur tournant (disque stroboscopique).

Si l'on veut connaître la vitesse fondamentale de combustion de la flamme :

$$\text{vitesse fondamentale} = \frac{\text{vitesse linéaire} \times \text{aire de la section du tube (ou de la section de base de la flamme)}}{\text{aire du front de flamme}}$$

il faut ensuite mesurer la surface du front de flamme et de sa section de base au moyen de profils obtenus par photographie. En tube vertical, si l'inflammation est centrée et si au voisinage du front de flamme l'on n'est pas trop près des conditions de turbulence (tube pas trop large et pression pas trop élevée) l'écoulement gazeux est laminaire et la flamme, en mouvement de translation uniforme, reste de révolution autour de l'axe du tube. Un seul profil est alors suffisant pour connaître sa surface.

Parallèlement à la méthode strioscopique (méthode « schlieren »), de mise en œuvre plus complexe et nécessitant un tube à faces parallèles [2], c'est la méthode du secteur tournant qui a été le plus généralement employée pour obtenir des instantanés de la surface du front de flamme. Dans ce dernier cas il s'agit de la surface lumineuse, que l'on considère généralement comme parallèle à la surface « schlieren » dans le cas d'une flamme en mouvement uniforme dans un tube. Cette méthode du secteur tournant est d'une technique simple : un disque portant un ou plusieurs secteurs évidés, analogue aux disques utilisés dans des montages stroboscopiques, est entraîné par un moteur (synchrone ou non, avec ou sans système de variation de vitesse). Les secteurs passent devant l'objectif d'un appareil photographique. La méthode stroboscopique a pour elle sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre, mais lorsqu'il s'agit de l'utiliser pour des mesures de surfaces de fronts de flammes, elle nous paraît sujette à plusieurs critiques, en particulier si l'on veut travailler dans un domaine étendu en pression et en concentration. En fait le secteur équivaut sensiblement à un obturateur à rideau qui serait à peu près synchronisé avec le passage de la flamme. Il faut que le nombre de secteurs et la vitesse de rotation soient tels que l'on obtienne le maximum d'instantanés nettement séparés, de façon à en avoir un à peu près au niveau de l'axe optique de l'objectif. Il en résulte un manque de souplesse pour le réglage du temps de pose : en effet, comme il n'y a pas de relation entre la vitesse d'une flamme et son caractère plus ou moins actinique (luminosité et couleur) on peut être obligé dans le cas de flammes rapides et peu lumineuses à rechercher un compromis difficile entre la nécessité d'augmenter le temps de pose, sans trop diminuer la vitesse de rotation pour avoir une probabilité suffisante d'obtenir un instantané au centre du champ; l'augmentation de l'angle d'ouverture des secteurs ne peut évidemment dépasser certaines limites : le nombre et l'ouverture des secteurs sont limités par la nécessité de séparer nettement sur la plaque deux instantanés successifs. Un autre défaut du système est de fonctionner comme un obturateur à rideau dans lequel le centre de l'objectif ne serait découvert en moyenne que pendant un temps sensiblement égal à la moitié du temps de pose total (pour un secteur de même dimension que le diamètre de l'objectif). Il en résulte une double imprécision sur la localisation de la surface du front de flamme et de la base de la flamme par suite des dégradés du cliché correspondant à l'ouverture partielle de l'objectif. Il est même impossible d'enregistrer le front de flamme vrai, puisque celui-ci serait défini juste avant l'obturation complète, en raison du déplacement de la flamme pendant le temps de pose, et qu'alors la clarté de l'objectif est à peu près nulle, sa surface utilisée tendant vers zéro. Pour atténuer cet inconvénient il faudrait utiliser des secteurs de grande largeur par rapport au diamètre de l'objectif, mais on est limité par les conditions déjà vues (temps de pose, séparation des instantanés) et par le diamètre du disque qui en pratique n'excède guère 50 cm (l'objectif de grande clarté utilisé pouvant avoir un diamètre d'ouverture de 5 cm).

Cependant le principal inconvénient de la méthode « stroboscopique » appliquée au front lumineux de la flamme est le déplacement de la flamme pendant le temps de pose. Cette méthode devient très imprécise pour déterminer les surfaces des fronts de flammes peu actiniques et cependant rapides (exemples : mélanges pauvres d'hydrocarbures et d'air, méthane et air, etc.) Il faut accroître le temps de pose de façon importante malgré l'emploi d'objectifs de grande ouverture relative et d'émulsions panchromatiques ultra-rapides ou hypersensibilisées. En effet, le plus souvent, il est nécessaire de reconstituer la flamme par agrandissement au moins à sa grandeur réelle, afin de pouvoir mesurer avec quelque précision certains de ses paramètres (hauteur, diamètre de la base) et *a fortiori* si on veut obtenir la surface par sommation d'aires élémentaires. La méthode « stroboscopique » ne nous paraît vraiment correcte que pour des flammes très actiniques, par exemple dans le cas des mélanges acétylène-air, encore que la vitesse linéaire soit grande : plus de 2 m/s. FRIEDMAN et BURKE [3] utilisaient un temps de pose de 300 microsecondes. Au maximum de

vitesse, qui était de 270 cm/sec. environ (pour 10 % d'acétylène), le déplacement de la flamme pendant le temps de pose était donc de :

$$3.10^{-4} \times 270 = 0,08 \text{ cm.}$$

La hauteur de la flamme étant de 6 mm environ, l'importance relative de ce déplacement était de

$$\frac{0,8 \times 100}{6} \neq 13\,\%$$

Hoare et Linnett [4], dans le cas des mélanges éthylène-air, ont employé des temps de pose allant de 0,005 à 0,02 s pour des vitesses linéaires de l'ordre de 1 m/s. ce qui donnait un déplacement de la flamme pendant le temps de pose pouvant aller de 5 mm à 20 mm. La correction de ce déplacement est donc indispensable pour localiser la base du front de flamme, en se basant sur la connaissance du temps de pose et de la vitesse linéaire. C'est plus spécialement à la base en effet que les erreurs commises sur la mesure de la surface de flamme sont les plus grandes en valeur relative. Cette correction est difficile par suite des dégradés à la base et au sommet d'autant plus importants que le déplacement de la flamme est plus grand; il vient s'y ajouter les dégradés dus aux périodes d'ouverture partielle de l'objectif. D'autre part cette correction peut être compliquée par le manque de luminosité au voisinage des parois (flammes de mélanges pauvres d'hydrocarbures et d'air à basse pression) ou au contraire par la difficulté qu'il peut y avoir à distinguer la base du front de flamme de la traînée lumineuse des gaz brûlés (mélanges riches en hydrocarbures).

Conclusions.

La méthode « stroboscopique » nous paraît présenter des limitations et des causes d'erreurs importantes qui ne peuvent être corrigées qu'imparfaitement. Elle ne peut donner des résultats vraiment corrects qu'avec des flammes très actiniques et pas trop rapides. Dans les autres cas les indications qu'elle peut fournir sur la surface du front de flamme nous semblent d'une précision insuffisante.

III. — Caméra à film sans fin suivant l'image de la flamme :

Nous avons appliqué la méthode « stroboscopique » à différents types de flammes d'hydrocarbures et d'air (propane, butane, etc.) en divers points du domaine d'inflammabilité pression-concentration (à la température ordinaire) à toutes les pressions depuis la limite inférieure jusqu'à 1 atmosphère. Les résultats ne sont vraiment satisfaisants que pour les flammes des mélanges riches qui sont actiniques et peu rapides (propane : 7 % dans l'air : vitesse linéaire de l'ordre de 25 cm/s., pour un tube vertical de 48 mm de diamètre intérieur).

Comme nous l'avons dit, nous sommes parvenus, en réalisant la reproductibilité des conditions d'inflammation, à obtenir corrélativement une reproductibilité de la vitesse linéaire de la flamme du même ordre que la précision de sa mesure. Nous avons pensé qu'il était alors possible de réaliser un système simple de compensation optique basé sur la connaissance préalable de la vitesse linéaire de la flamme : une caméra à film sans fin se déplaçant à la vitesse de l'image de la flamme (environ 1/6 seulement de la vitesse de la flamme, dans notre montage). La flamme est suivie sur 6 à 7 mm en moyenne de longueur du tube et 2 à 3 cm au maximum, le champ étant limité par deux volets placés contre le tube et symétriquement par rapport à l'axe optique de l'objectif. Ce dernier, de focale 100 mm et ouvert à $f/2$, est situé à 70 cm environ du tube. L'image est formée sur un film de 35 mm (Kodak tri-X, panchromatique par exemple) tournant sur 3 bobines : un tambour denté pour l'entraînement et 2 bobines folles dont une montée sur un tendeur. L'image se forme sur le plan vertical antérieur du film tendu entre le tambour et la bobine folle (dans le cas d'un tube vertical). Le film se déplace vers le bas pour une flamme ascendante en tube vertical. Un réglage fin de la vitesse linéaire du film est obtenu d'après la connaissance du grandissement de l'objectif et de la vitesse de la flamme, au moyen d'un variateur de vitesse composé d'un cône de faible pente ($\sin \alpha = 0,100$, $\alpha = 1/2$ angle d'ouverture) entraînant un galet caoutchouté. Le cône, en acier, a des diamètre extrêmes de 2 et 5 cm pour une longueur de 15 cm. Le galet a un diamètre de 4 cm; on règle sa position, avec un pied à coulisse, sur un axe portant à une extrémité le tambour denté et à l'autre extrémité un contact tournant donnant une impulsion par tour. Les impulsions sont comptées par un compteur d'impulsions à relais (sur 120 volts continu : cadence maximum : 10 impulsions par seconde, c'est-à-dire convenant pour vitesses de rotation de 0 à 600 tours/mn). Il suffit de chronométrer un certain nombre d'impulsions (pendant 1 à 2 mn) pour connaître et pouvoir régler la vitesse de rotation du tambour, et, par suite, la vitesse de translation du film (précision : 0,5 % environ). Le cône est entraîné par un petit moteur asynchrone (15 watts, SAPMI) tournant à 40 tours/mn. ; tous les axes et les 3 bobines sont montés sur roulements à billes. Des jeux de poulies permettent d'avoir plusieurs gammes de vitesses; on peut aussi adapter d'autres moteurs pour les vitesses plus élevées. Avec le moteur utilisé on peut suivre des flammes de vitesses linéaires

allant de 5 cm/s à 120 cm/s (la vitesse de translation du film est donc au plus de 20 cm/s.). Le film est coupé et collé sur une colleuse 35 mm au moyen d'un simple morceau de 2 cm environ de ruban adhésif coupé à l'avance, ce qui est très satisfaisant (collage solide et sans surépaisseur); l'opération s'effectue en effet dans le noir absolu, sur le film vierge, et il est pratiquement impossible d'utiliser les colles ordinaires. La longueur totale de film utilisée pour chaque manipulation étant de 40 cm, on peut s'arranger facilement pour que le collage ne se trouve pas sur le plan avant du film au moment de la photographie : au temps que met la flamme pour parvenir des électrodes au niveau de l'axe optique, correspond une longueur constante de film déroulé, indépendante de la vitesse de la flamme, puisque ce temps est inversement proportionnel à la vitesse de la flamme alors que la vitesse du film lui est proportionnelle; cette longueur est de 4,3 cm dans notre montage. D'autre part l'ouverture du

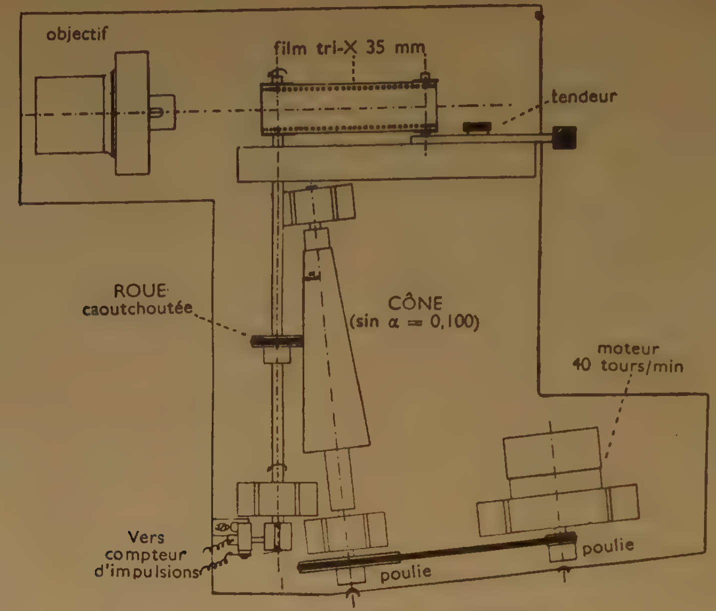


Schéma de la caméra vue de dessus.

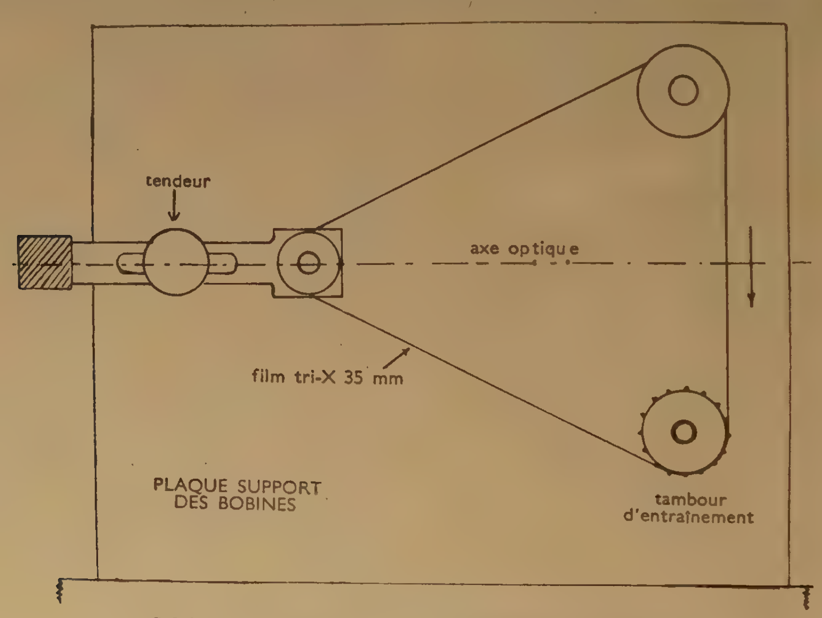


Schéma de la plaque support des bobines, en élévation.

tube sur le réservoir et l'inflammation ne demandent pas plus de 1 s (ouverture d'une vanne électromagnétique commandant l'admission de l'air comprimé dans le corps du piston actionnant le robinet, et étincelle suivant immédiatement l'ouverture complète). Il suffit donc de déclancher l'ouverture lorsque le collage passe sur le tambour denté; le plus simple est de détecter ce passage avec le bout du doigt.

Résultats.

Nous nous sommes placés pour les premiers essais dans le cas le plus défavorable, celui de flammes très peu actiniques et cependant rapides : ainsi les flammes mauves, très pâles, données par le mélange à 3 % de propane dans l'air, dont la vitesse linéaire est d'environ 50 cm/s (dans un tube de 48 mm de diamètre intérieur) et pour lesquelles la méthode « stroboscopique » ne donne aucun instantané utilisable même avec un temps de pose de 0,014 s (déplacement de la flamme pendant le temps de pose

$$= \frac{1,4 \times 50}{100} = 0,7 \text{ cm}$$

ce qui est très important).



Photo 1. — Flamme en tube vertical : 3 % de propane dans l'air; pression : 275 mm de mercure; temps de pose : 0,06 s (ouverture des volets : 3 cm, pour une vitesse linéaire de 50,5 cm/s). Agrandissement 15 fois environ, soit 2,4 fois la grandeur réelle de la flamme.

Nous avons repris ces essais avec la caméra à film mobile en ouvrant les volets de 3 cm, ce qui donne un temps de pose de 3/50 = 0,06 s. Le déplacement du film pendant la pose était seulement de $\frac{30}{6}$ = 5 mm. Les clichés obtenus sont très lumineux et les bords très nets, même aux pressions très voisines de la limite d'inflammabilité (à 75 mm de mercure par exemple où les résultats étaient nuls par « stroboscopie »). Les négatifs ont pu être agrandis 15 fois sans perdre de leur netteté, c'est-à-dire à 2,4 fois environ la grandeur réelle de la flamme [photo 1] EGERTON et LEFEBVRE (²) arrivent à des résultats analogues par la méthode « schlieren ».

Le décalage qui peut se produire entre l'image et l'émulsion et qui détermine la netteté des bords, peut provenir d'une irreproductibilité de la vitesse du film ou de la vitesse de la flamme. La vitesse du film V_i est réglable à 0,5 % environ; celle de la flamme V_f peut varier de 1,5 %, donc :

$$\frac{\Delta V_i}{V_i} + \frac{\Delta V_f}{V_f} \leqslant 2/100$$

Le décalage δ pendant le temps de pose t est :

$$\delta = t. \Delta V_f \text{ (à l'échelle de la flamme)}$$

soit, toujours dans le même exemple :

$$\delta = \frac{50 \times 2}{100} \cdot \frac{6}{100} = 0,06 \text{ cm}$$

au lieu de 7 mm précédemment par stroboscopie; l'éclairement E de l'émulsion sur le bord de l'image est multiplié par 12 puisque la largeur du dégradé dû au déplacement pendant la pose est divisée par 12. D'autre part le temps de pose t a été multiplié par $\frac{6}{1,4}$ = 4,3 fois. La lumination $E.t$ reçue par le bord de l'image a donc été multipliée par 12 × 4,3 = 50 fois et son logarithme s'est accrû de

$$\log_{10} 50 = 1,7$$

Avec un film tri-X et pour un facteur de contraste $\gamma = 0,8 — 0,9$, la densité optique du bord de l'image

a été augmentée de

$$1,7 \times 0,8 \neq 1,4$$

L'opacité du bord de l'image a donc été multipliée par 25 environ.

Le contraste et la netteté par rapport au voile sont donc considérablement améliorés. En fait, un temps de pose 4 fois plus faible donne d'excellents résultats. Ainsi en étudiant toujours la même flamme, avec le même temps de pose de 0,014 s que par « stroboscopie », le décalage éventuel n'est plus que de 0,14 mm et ne peut être visible sur l'agrandissement [photo 2] (2,4 fois la grandeur réelle de la

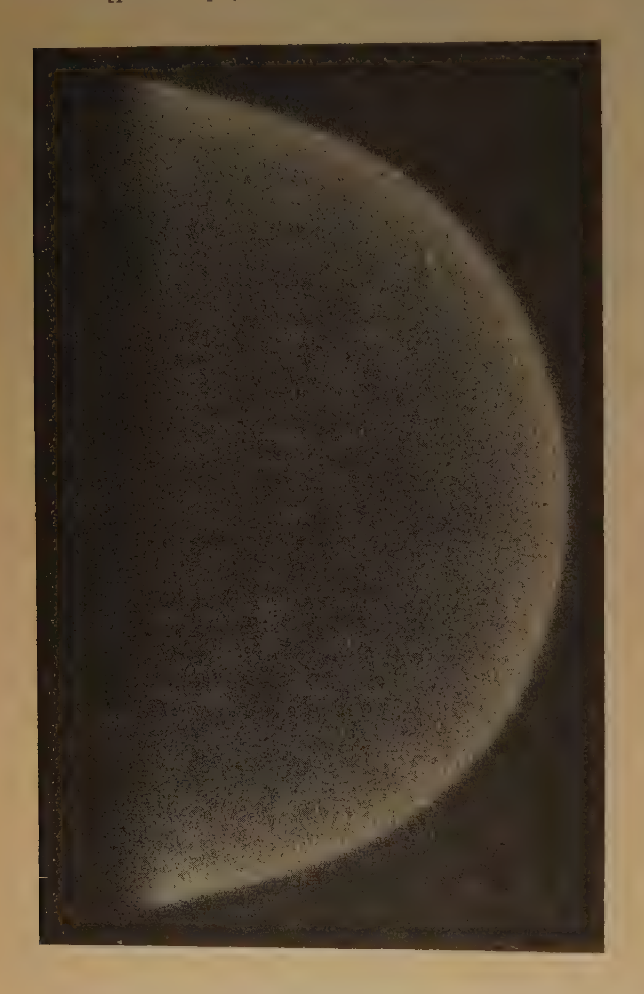


Photo 2. — Même mélange, même pression que pour la photographie 1, mais avec un temps de pose de 0,014 s (ouverture des volets : 0,7 cm); agrandi 15 fois.

flamme, ce qui fait $2,4 \times 0,14 \neq 0,3$ mm pour une hauteur de l'image de 61 mm, soit un écart relatif de $\frac{0,3}{61} \cdot 100 = 0,5/100$; pour une pose de 6/100 s l'écart relatif serait de 2,3/100). La netteté du bord est encore améliorée et la luminosité se localise à la périphérie du profil. En effet l'éclairement reçu par la région dégradée varie comme $\frac{1}{\delta}$ et comme δ est égal à t. ΔV_f, lorsqu'on diminue le temps de pose t, la lumination reçue par le bord ne varie que très peu et son contraste s'est accrû par rapport à la zone non dégradée située en arrière et dont le noircissement a diminué en même temps que le temps de pose. En réduisant le temps de pose, on tend à ne plus recevoir que la lumière émise par l'épaisseur du front de flamme vu par la tranche. Comme c'est le front de flamme qui nous intéresse au premier chef, il faut donc choisir un temps de pose assez bref pour que le glissement éventuel ne soit plus appréciable sur l'agrandissement, tout en conservant un noircissement suffisant de l'image à sa base (au voisinage des parois du tube). Il est préférable, en particulier, d'éliminer la luminosité résiduelle des gaz brûlés qui gêne dans la localisation de la base du front de flamme.

Dans ces évaluations de netteté et de contraste, nous n'avons pas tenu compte du gain supplémentaire réalisé dans la qualité de l'image du fait que l'objectif travaille à ouverture totale pendant tout le temps de pose, ce qui améliore encore le noircissement et supprime une autre cause importante de dégradé sur l'image.

Enfin, un autre avantage de cette méthode est de ne pas nécessiter de synchronisation du passage de la flamme au niveau de l'axe optique avec un éclair comme dans la méthode « Schlieren » ou avec le passage d'un secteur tournant. On remarquera d'ailleurs que la méthode « Schlieren » employée par EGERTON et LEFEBVRE [2] comporte la détermination séparée et préalable de la vitesse linéaire et suppose donc sa reproductibilité.

On peut donc obtenir en définitive, par cette méthode un profil correct du front lumineux de la flamme. Le parallélisme du faisceau lumineux peut être considéré comme parfait du fait de la grande distance entre le tube et l'objectif (70 cm) et que les différents points de la flamme impressionnent le film au moment où ils se trouvent très sensiblement au niveau de l'axe optique.

IV. — Application de cette méthode à l'étude des fronts de flamme de déflagration.

Ce dispositif simple de compensation optique nous paraît pouvoir constituer une méthode sensible d'étude de la surface lumineuse des fronts de déflagration en propagation uniforme. Il permet des mesures précises de cette surface, même dans des cas très peu favorables (flammes rapides et peu acti-

niques), et par suite l'étude de phénomènes fins et discutés comme l'influence de la pression sur la vitesse de combustion. Nous effectuons actuellement une étude dans ce sens sur divers mélanges d'hydrocarbures et d'air depuis la pression atmosphérique jusqu'aux limites en pression et en concentration, avec des tubes verticaux de différents diamètres (de 26 à 80 mm) : tubes étroits pour les flammes rapides et des pressions élevées, tubes très larges pour les flammes lentes et les pressions proches des limites. Cette méthode peut permettre aussi d'étudier l'influence du « quenching » par les parois sur la propagation des flammes aux basses pressions : variation avec la pression du diamètre de base et de la hauteur de la flamme, de sa courbure et de la vitesse fondamentale de déflagration; d'autre part le rôle de la convection et son influence sur la forme de la flamme et sa vitesse, en particulier dans le cas des flammes lentes des mélanges riches en hydrocarbure qui ne se propagent pas en tube horizontal. (Il ne semble pas que la convection modifie sensiblement la vitesse de combustion dans le cas des flammes rapides : ainsi pour le mélange stoechiométrique de propane et d'air nous avons trouvé 39 cm/s par la méthode stroboscopique (le front de flamme, de révolution, est très sensiblement une calotte sphérique) alors que GERSTEIN, LEVINE et WONG ([5]) donnent 39, 0 cm/s pour le maximum de vitesse en tube horizontal).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. GUÉNOCHE et P. LAFFITTE. — *C. R.*, 1946, **222**, 1394.
(2) A. EGERTON et A. LEFEBVRE. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1954, 222-206.
(3) R. FRIEDMAN et E. BURKE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**,2772.
(4) M. F. HOARE, et J. W. LINNETT. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**,1038.
(5) M. GERSTEIN, O. LÉVINE et E. WONG. — *J.A.C.S.*, 1951, **73**,418.

N° 102. — RECHERCHES RADIOCHIMIQUES SUR L'URANIUM

I. Oxydation du sulfate uraneux par les rayons γ et X,

par M. HAÏSSINSKY

avec la collaboration technique de Mme M. DUFLO

[*Laboratoire Curie, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le 2.7.56.*)

SOMMAIRE

On a étudié l'oxydation du sulfate uraneux en solution acide par les rayons γ de Rd — Co et les rayons X en la présence et en l'absence d'air. Le rôle de divers facteurs cinétiques : concentration, acidité, intensité, etc., de même que celui de l'auto-oxydation a été examiné. Les rendements élevés en présence d'oxygène font supposer l'intervention d'une réaction en chaîne. Le mécanisme proposé pour celle-ci implique un transfert d'électron entre l'ion intermédiaire UO_2^+ et la molécule O_2, avec formation du radical-ion O_2^-. Le traitement cinétique de l'oxydation conduit à des résultats qui sont en accord quantitatif, généralement satisfaisant, avec les données expérimentales. On en déduit que le nombre de molécules d'eau décomposées en solution acide par 100 éV est 4,2 (en l'absence d'air) ou 4,4 (en la présence de celui-ci).

On sait que les sels de plutonyle (PuO_2^{2+}) et d'américyle (AmO_2^{2+}) sont réduits par leur propre rayonnement α en composés de valences inférieures : Pu^{IV} et Am^{III}. Une telle action n'est pas observable sur les sels d'uranyle, non seulement parce que le rayonnement α est dans ce cas beaucoup moins intense, mais aussi et surtout parce que le potentiel de rédox du couple UO_2^{2+}/U^{4+} est beaucoup moins positif que celui des deux autres couples PuO_2^{2+}/Pu^{4+}, AmO_2^{+}/Am^{3+}, les valeurs respectives étant $E_h = +0{,}334$ (U), $+1{,}043$ (Pu) et $+1{,}69$ V (Am). D'après ce qu'on sait sur la radiosensibilité des systèmes minéraux en fonction de leur potentiel, on pouvait même s'attendre à ce que les sels d'U^{IV} soumis à l'action d'un rayonnement ionisant d'une source externe soient oxydés en composés d'U^{VI}. C'est ce qui a été confirmé d'une part, qualitativement, à l'aide des rayons γ de Rd — Co par Boyle et al. à Oak Ridge (1), et d'autre part, par la présente étude dont le but a été d'établir les conditions cinétiques de cette oxydation en présence et en absence d'air. Elle se situe dans le cadre de recherches plus étendues que nous avons entreprises sur le comportement radiochimique des uranides. Nous verrons que les résultats que nous avons obtenus présentent aussi un certain intérêt pour la compréhension de l'auto-oxydation d'U^{IV}, phénomène qui est d'ailleurs gênant pour l'étude de la radio-oxydation en présence d'air et dont l'étude préliminaire, du moins sommaire, s'est montrée indispensable.

Techniques expérimentales et dosages.

Préparation du sulfate uraneux. — Nous avons utilisé la méthode de réduction électrolytique préconisée par El Shamy et El Din Zayan (2) pour UO_2Cl_2 en l'adaptant au sulfate, dont la réduction demande des conditions moins rigoureuses. L'électrolyse a été effectuée à la température ordinaire avec une cathode de mercure bidistillé et une anode en fil de platine, les deux électrodes se trouvant dans la même cellule qui contenait une solution 0,1 M en UO_2^{2+} et 3 N en H_2SO_4, et où on faisait passer un courant continu de CO_2. Avec un courant de 0,8 à 0,9 A (pour une surface cathodique de 60 cm³ environ) la réduction en U^{IV} est complète au bout d'une demi-heure; la solution commence alors à se colorer en rouge-brun par suite de l'apparition d'U^{III}. On arrête l'électrolyse et on fait barboter de l'air pendant une à deux minutes pour réoxyder U^{III} en U^{IV}.

Par suite de l'auto-oxydation, la concentration en U^{VI} des solutions croît avec le temps; les solutions agées sont donc rapidement réélectrolysées avant usage.

Après une vingtaine d'électrolyses, la réduction devient beaucoup plus lente et difficilement totale. Les solutions d'U^{IV} obtenues sont moins stables et l'oxydation moins reproductible. On doit alors changer ou régénérer le mercure par distillation.

Dosages. — La méthode cérimétrique que nous avons d'abord essayée pour doser U^{IV} n'est pas assez précise pour la détermination de faibles transformations en U^{VI} et présente aussi d'autres inconvénients. Nous avons finalement adopté la méthode spectrophotométrique qui permet de doser U^{IV} et U^{VI} sur la même solution sans l'altérer. En solution H_2SO_4 3 N, le spectre d'absorption d'U^{IV} présente un maximum accentué à 650 mμ pour lequel la loi de Beer est vérifiée et donne un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 50$. Le sulfate d'uranyle n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Par contre, le spectre de celui-ci présente un palier avec un coefficient d'absorption élevé entre 300 et 270 mμ, région où U^{IV} n'absorbe pas. Nous avons donc choisi $\lambda = 290$ mμ pour le dosage d'U^{VI} après avoir vérifié la validité de la loi de Beer qui donne $\varepsilon = 458$. Les

valeurs des deux coefficients, à 650 mμ pour U^{IV} et 290 mμ pour U^{VI}, varient avec l'acidité, variation dont nous avons tenu compte par des étalonnages appropriés.

L'analyse des gaz H_2 et O_2 dégagés par radiolyse du solvant a été effectuée, pour les expériences en l'absence d'air, par le procédé habituellement utilisé dans notre laboratoire : détermination de la pression totale, dans un dispositif de volume connu, à l'aide d'une jauge de McLeod et de la pression de l'hydrogène après passage à travers du palladium chauffé à 300° C.

Technique d'irradiation. — Nous avons utilisé principalement une source de 90 curies de radio-cobalt (γ de 1,17 et 1,30 MeV), immobile au centre de plusieurs cercles concentriques, où on pouvait placer, à distances déterminées, des tubes en pyrex contenant les solutions à irradier. On pouvait ainsi faire varier l'intensité du rayonnement. Celle-ci a été déterminée par le dosimètre à $FeSO_4$ en admettant G = 15,6. Certaines expériences effectuées en vue de déterminer l'influence de l'intensité, ont été réalisées avec une source de 25 curies de Rd — Co, décrite ailleurs ([3]).

Pour l'irradiation aux rayons X nous avons utilisé un tube Holweck à anticathode de Mo, fonctionnant à 25 ou 30 kv, mais dont la longueur d'onde efficace est voisine de 0,9 A. En l'absence d'air on a utilisé une capsule d'irradiation en pyrex dont la paroi supérieure, soufflée, est aussi plane et mince que possible. La dosimétrie a été faite chaque fois ici aussi à l'aide de sulfate ferreux en adoptant la valeur mesurée pour cet appareil par Cottin et Lefort : G = 14,3 ([4]).

Tant pour les rayons X que pour les rayons γ, nous avons apporté les corrections nécessaires pour tenir compte de l'absorption plus forte du rayonnement par les solutions très acides (4 % pour H_2SO_4 3 N aux rayons X et 7 N aux rayons γ)

Dans une première série d'expériences, le dosage spectrophotométrique se faisait après avoir ouvert la capsule contenant la solution irradiée et transvasé celle-ci dans une cuvette de quartz, ce qui impliquait l'emploi d'une capsule et d'une solution fraîche pour chaque dose et introduisait une irré-

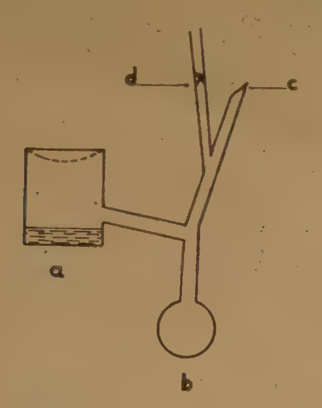


Fig. 1. — Dispositif d'irradiation aux rayons X de solutions dégazées.
a) cellule d'irradiation;
b) cuve de quartz cylindrique (épaisseur 2 cm);
c) pointe scellée après dégazage;
d) pointe cassable pour analyse des gaz.

productibilité non négligeable. Nous avons ensuite modifié le montage en soudant une cuvette de quartz à un tube latéral de la capsule (fig. 1) de sorte qu'on pouvait transvaser la solution de l'une à l'autre sans entrée d'air et effectuer les mesures pour les diverses doses sur une et même solution.

Dans les expériences en l'absence d'air, les solutions ont été dégazées par la technique habituelle de congélations et de liquéfactions successives en pompant les gaz libérés pendant ces dernières opérations.

Chaque expérience a été faite en présence d'un témoin non irradié qui indiquait la quantité d'uranium auto-oxydé, pour les irradiations en présence d'air, et la quantité d'U^{VI} initiale, généralement très faible, pour les irradiations sous vide.

Nous allons d'abord décrire les observations principales que nous avons faites sur l'auto-oxydation et qui nous ont indiqué les conditions les meilleures et les plus reproductibles pour étudier les actions des rayonnements.

L'auto-oxydation du sulfate uraneux. — Le phénomène a été étudié par Nichols ([5]). Selon l'auteur, l'auto-oxydation est du premier ordre par rapport à la concentration de l'oxygène; sa vitesse décroît avec l'augmentation de la concentration des ions H^+, Cl^-, SO_4^{2-}, tandis que UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} et Co^{2+} ont peu d'effet. L'augmentation de l'acidité de 1 à 3 N, n'aurait pas d'effet sensible. Nos propres expériences, résumées dans le tableau suivant, indiquent cependant qu'en solution sulfurique du moins, cet effet n'est pas négligeable.

Les résultats sont exprimés en nombre de molécules oxydées par cm^3 (une solution millimolaire contenant 60.10^{16} mol/cm^3) pour une concentration initiale 10^{-2}M d'U^{IV} et pour diverses durées.

Molécules oxydées (en 10^{16} mol/cm^3)

H_2SO_4N	1 h	18 h	24 h
0,8	5,7	101	135
1,5	4,5	81	112
3	2,8	51	67

Des résultats analogues ont été obtenus pour d'autres concentrations initiales. Il semble, par contre, qu'au delà de 3 N l'augmentation de l'acidité

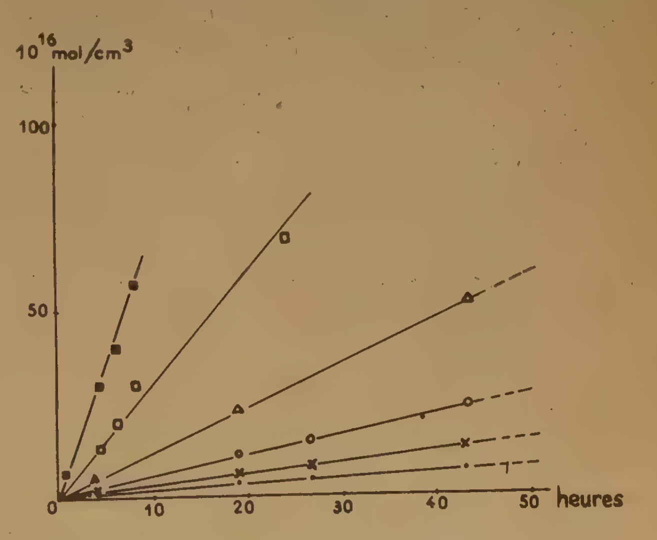


Fig. 2. — Auto-oxydation du sulfate uraneux (H_2SO_4 3 N),
• $0,9.10^{-3}$ M; x $1,8.10^{-3}$ M;
○ $2,8.10^{-3}$ M; Δ $5,75.10^{-3}$ M;
□ 10^{-2} M; ■ 10^{-1} M.

ne modifie plus sensiblement la vitesse de l'auto-oxydation. Pour des concentrations initiales d'U^{IV} comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} M, en solution H_2SO_4 3 N, les quantités auto-oxydées sont approximativement proportionnelles au temps, tout au moins pendant 100 h, pour les faibles concentrations (1 à 5 %) et pendant 3 à 4 h, pour les fortes (25 à 30 %).

Ces variations linéaires ne sont cependant pas assez fortes pour qu'on puisse en conclure que la vitesse d'auto-oxydation ne varie pas légèrement avec la concentration d'U^{IV}, comme c'est le cas pour la radio-oxydation (voir plus loin). Les courbes de la figure 2 et le tableau suivant montrent en fait qu'elle croît, dans le domaine exploré, avec la concentration initiale d'U^{IV} et est proportionnelle à celle-ci entre 5.10^{-4} et 6.10^{-3} M.

Oxydation d'U^{IV} en fonction du temps et de la concentration initiale.
(en 10^{16} mol/cm³).

U^{IV} 10^{-3} M / temps en heures	0,9	1,8	2,8	5,75	10	100
0,7					1,6	11,2
4	1,8	1,6	2,2	5,3	12,7	35,5
8					30	62,5
19	3,1	5,7	10,1	22		
26,75	3,8	8,2	13,5			
43,25	7	13	24	52,5		
92	15,2	24,5		130		
116	17,7	27	68			
vitesse horaire	0,15	0,28	0,55	1,25	2,9	7

En tenant compte des observations de Nichols sur l'influence de la concentraction de l'oxygène que nous avons confirmées qualitativement, nous admettrons donc pour le domaine de concentration indiqué :

$$-\frac{d(U^{IV})}{dt} = k_a(U^{IV})(O_2) \qquad (1)$$

où k_a la constante de vitesse, est égale à $1,9 . 10^{-20}$ molécules^{-1} . h^{-1} . cm³.

D'après quelques expériences effectuées avec des solutions additionnées de sulfate d'uranyle, il semble que la présence de celui-ci accélère *initialement* l'auto-oxydation Cet effet sera négligé dans les réactions radiochimiques, où la correction totale due à l'auto-oxydation est peu importante, souvent elle-même négligeable.

L'auto-oxydation n'est pas mesurable dans les solutions dégazées. En solution aérée, elle croît avec la surface de contact liquide-air et par le transvasement d'un tube à un autre. Nous avons observé de plus que le séchage des tubes à l'étuve, après un lavage soigné, conduit à des auto-oxydations plus fortes, et surtout moins reproductibles que celles qu'on mesure après lavage et rinçage par la solution à étudier. L'état de surface ne serait donc pas sans effet. Conformément à Nichols, nous n'avons pas observé d'accroissement de l'oxydation par la lumière du jour. Pour opérer avec des états de surface aussi reproductibles que possible, nous avons néanmoins toujours utilisé des tubes en verre qui ont été déjà colorés par le rayonnement γ.

Ces résultats nous ont dicté la composition optimum des solutions pour l'étude de divers facteurs cinétiques intervenant dans la radio-oxydation en présence d'air : solutions fraîchement électrolysées de sulfate uraneux 2.10^{-3} M dans H_2SO_4 3 N.

Oxydation par les rayons γ et X des solutions dégazées. — Pour une concentration initiale et une intensité données, la quantité d'U^{IV} transformée croît linéairement avec le temps d'irradiation et est donc proportionnelle à la dose reçue par la solution. Le rendement diminue cependant légèrement pour de très fortes doses, lorsque la concentration en U^{IV} est notablement diminuée. Conformément à ce résultat, le rendement G (nombre de molécules oxydées par 100 év) décroît lorsque la concentration initiale varie entre 5.10^{-4} et 5.10^{-2} M. Il est indépendant de l'intensité de rayonnement I, lorsque celle-ci varie entre 0,33 et $6,4.10^{18}$ év/cm³. h. Pour une solution 2.10^{-3} M (H_2SO_4 3 N), $G = 1,4$. Le tableau suivant indique les rendements de l'oxydation (dans la partie linéaire) et de l'hydrogène libéré en solution H_2SO_4 3 N pour diverses concentrations initiales d'U^{IV} :

$(U^{IV})_0$	$G_{U^{VI}}$	G_{H_2}
5.10^{-4} M	1,1	1,25
10^{-3} »	1,3	1,35
2.10^{-3} »	1,4	1,4
6.10^{-3} »	1,7	1,65
10^{-2} »	1,8	—
2.10^{-2} »	2,0	1,95
5.10^{-2} »	2,05	2,0

La variation de G avec la concentration, donnée dans la figure 3 par la courbe en pointillé, suit l'allure normale des courbes représentant l'*effet de dilution* en chimie des radiations, sauf la valeur-limite de G qui est atteinte ici pour des concentrations plus élevées que dans d'autres cas : la concentration minimum pour atteindre pratiquement G-limite est dans notre cas de 5.10^{-2} M, tandis qu'elle est 10^{-4} M pour l'oxydation du sulfate ferreux [6], 2.10^{-3} M pour celle des acides arsénieux [7] et phosphoreux [8]. Cette variation peut s'exprimer par une relation empirique, qui est représentée par la courbe continue de la figure 3, et dont nous verrons plus loin la signification cinétique :

$$G = \frac{2,1}{1 + 1,25 . 10^{-3}/(U^{IV})_0} \qquad (2)$$

où $(U^{IV})_0$ est la concentration molaire initiale du sulfate uraneux.

Dans les limites des erreurs expérimentales, les quantités formées d'UO_2^{2+} et de H_2 sont toujours équivalentes. On ne détecte de formation ni d'oxygène

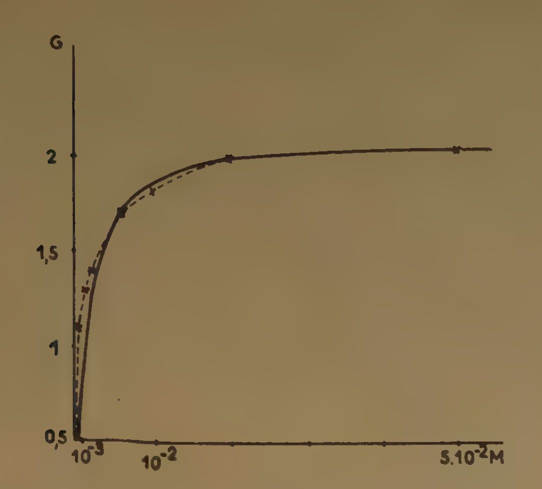


Fig. 3. — Oxydation de solutions dégazées d'U^{IV} par les rayons γ.

ni d'eau oxygénée, tant que l'oxydation d'U^{IV} n'est pas achevée. Après celle-ci, H_2O_2 se forme avec $G \sim 0{,}2$, l'oxygène avec $G = 0{,}1$ et l'hydrogène avec $G = 0{,}5$, tandis que dans H_2SO_4 3 N exempt d'urane, les valeurs respectives que nous avons obtenues sont 0,3; 0,03 et 0,35.

Nous n'avons trouvé de changement de rendement ni en U^{IV} ni en H_2 en irradiant des solutions 10^{-3} et 2.10^{-3} M d'U^{IV} additionnées de sulfate d'uranyle en quantité correspondant à 10^{-3} M. L'effet de l'acidité, s'il existe, est inférieur aux limites des erreurs expérimentales.

Tous ces résultats ont été obtenus avec les rayons γ. Aux rayons X nous avons étudié seulement les solutions H_2SO_4 3 N contenant U^{IV} à la concentration 2.10^{-3} M. La valeur $G_{U^{IV}}$ que nous avons mesurée est 1,55, celle de G_{H_2} 1,6, de 10 à 13 % plus élevées que les valeurs respectives pour les rayons γ. Il est difficile d'affirmer que l'écart soit dû aux erreurs expérimentales provenant des conditions d'irradiations différentes ou à la différence entre les densités d'ionisation des électrons secondaires dans les deux cas.

Radio-oxydation de solutions aérées. — Le comportement radiochimique du sulfate uraneux est très différent, selon qu'on irradie des solutions initialement saturées d'air et enfermées dans des tubes contenant une quantité limitée de ce gaz, ou que les solutions sont traversées continuellement par un courant d'air ou d'oxygène. Pour les premières seulement, nous avons constaté l'existence d'un *effet prolongé* de l'oxydation : les quantités d'UO_2^{2+} dosées 4 ou 5 h après l'irradiation sont légèrement plus fortes que celles qu'on trouve par un dosage immédiat. La quantité maximum d'UO_2^{2+} due à cet effet, pratiquement la même pour de courtes et de longues irradiations, est de l'ordre de 0,1 millimole par cm³. Son importance relative est, par conséquent, significative seulement pour des irradiations de 10 à 60 mn où elle peut atteindre 40 %, tandis que pour les irradiations de quelques heures il est peu important. L'effet est indépendant de la concentration d'U^{IV}.

Il est probable qu'il soit dû à l'eau oxygénée produite par le rayonnement et dont l'action sur U^{IV} en solution très diluée est lente.

Les résultats que nous allons indiquer se rapportent généralement aux mesures faites après disparition de l'effet prolongé, exception faite pour les irradiations longues des solutions ayant une concentration initiale égale ou supérieure à 6.10^{-3} M, pour lesquelles une attente de plusieurs heures aurait considérablement augmenté les erreurs dues à l'auto-oxydation.

La formation d'U^{VI}, sans barbotage d'air est représentée pour des concentrations initiales d'U^{IV}, comprises entre 5.10^{-4} et 10^{-2} M dans H_2SO_4 3 N, par les courbes de la figure 4, où les quantités auto-

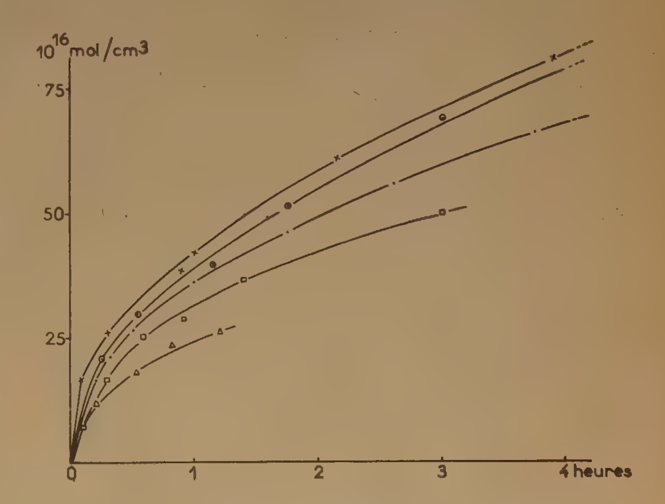


Fig. 4. — Effet de la concentration initiale d'U^{IV} sur sa radio-oxydation.
Δ 5.10^{-4} M; □ 10^{-3} M;
• 2.10^{-3} M; ⊙ 6.10^{-3} M; × 10^{-2} M.

oxydées et radio-oxydées sont portées en fonction du temps d'irradiation. Elles montrent que le rendement initial G_i croît légèrement avec cette concentration et que la vitesse du processus est rapidement diminuée avec le temps. Les valeurs de G_i pour une

intensité de $6,4.10^{18}$ év/cm³. h sont :

$(U^{IV})_0$	G_i	$(U^{IV})_0$	G_i
5.10^{-4} M	8,0	6.10^{-3} M	11,0
10^{-3} M	8,0		
2.10^{-3} M	10,5	10^{-2} M	13,6

Nous n'avons pas trouvé d'influence d'U^{VI}, initialement ajouté en concentration $2,3.10^{-3}$ M à une solution $2,3.10^{-3}$ ou $2,3.10^{-2}$ M d'U^{IV}, sur la vitesse de la radio-oxydation.

Par suite de l'accroissement rapide de l'auto-oxydation avec la diminution de l'acidité, il a été difficile d'établir l'effet de celle-ci sur la radio-oxydation. Il semble néanmoins qu'il soit qualitativement le même que pour l'auto-oxydation. Les courbes de la figure 5 montrent en effet, que l'oxydation par les rayons γ

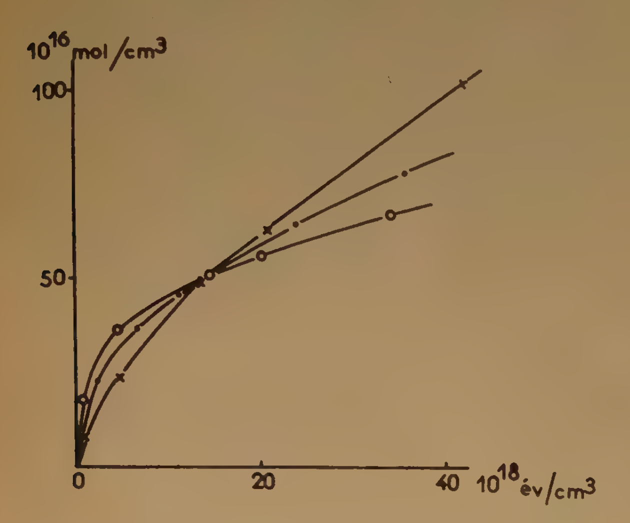


Fig. 5. — Effet de l'acidité sur la radio-oxydation. o H_2SO_4 N: • H_2SO_4 3N; x H_2SO_4 7N

est au début plus rapide en solution H_2SO_4 N qu'en solution 7 N. La diminution consécutive est due sans doute à la diminution plus rapide de la concentration réelle d'U^{IV} et de O_2 dans la solution moins acide, par suite de l'auto-oxydation plus grande.

Pour une concentration initiale d'U^{IV} donnée, la vitesse de diminution de (U^{IV}) est représentée, à partir d'un certain temps assez court d'irradiation, par la relation :

$$-\frac{d(U^{IV})}{dt} = k(U^{IV})_t$$

ou bien après intégration :

$$U_t = U_0 e^{-kt}.$$

La vérification de cette relation est représentée par les courbes de la figure 6 où on a porté pour diverses (U^{IV}), en abscisses, le temps en heures, et en ordonnées $\log \frac{(U^{IV})_0}{U^{IV}}$. On voit toutefois que les

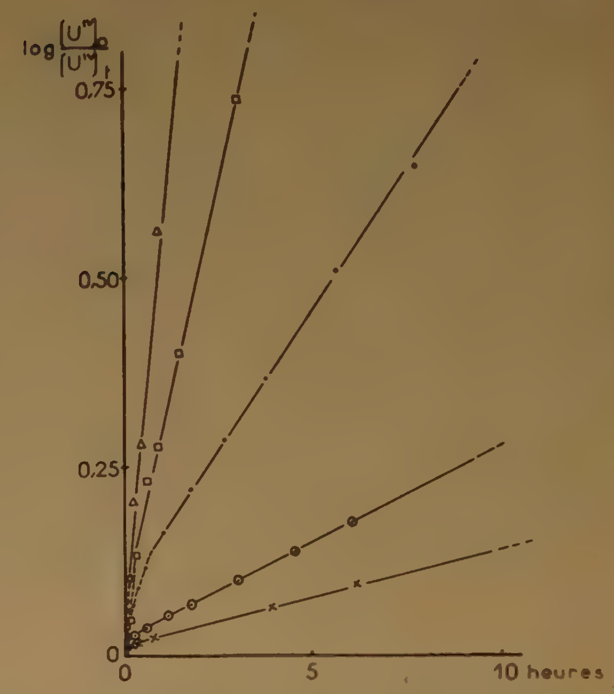


Fig. 6. — Cinétique d'oxydation d'U^{IV} par les rayons γ. Δ 5.10^{-4} M; □ 10^{-3} M; • 2.10^{-3} M; ⊙ 6.10^{-3} M; x 10^{-2} M.

points expérimentaux sont au début situés au-dessous des droites. Ces courbes correspondent à des irra-

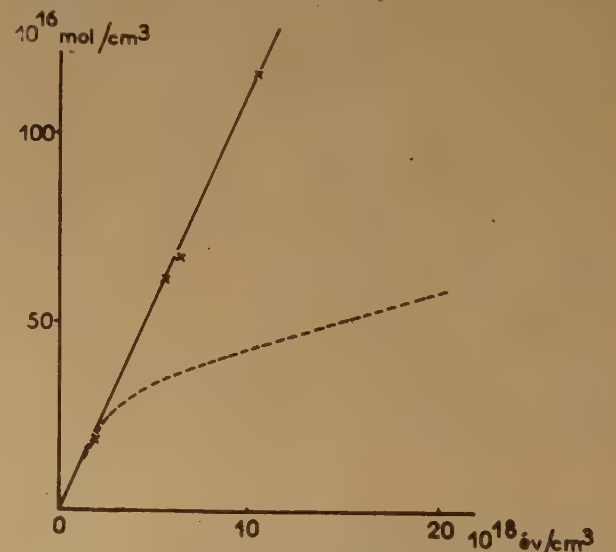


Fig. 7. — Effet du barbotage d'air sur la radio-oxydation.
——— Solution traversée par un courant d'air.
- - - - - - Solution initialement saturée d'air.

diations avec une intensité de rayonnement de

6,4.10^{18} év/cm^3. Des courbes analogues ont été obtenues avec des intensités plus faibles.

L'oxydation de $FeSO_4$ en présence d'une quantité limitée d'air et d'hydrocarbures, qui a été étudiée par Mme VERMEIL [9], varie avec le temps selon une relation du même type (2). L'auteur a montré que celle-ci peut s'expliquer en admettant que la vitesse est limitée par la diffusion de l'oxygène de l'interface de la solution vers son intérieur. Il est probable que le même phénomène détermine l'allure des courbes cinétiques des figures 4 et 6.

En effet, lorsque les solutions sont traversées d'un courant d'air, en assurant une concentration constante d'oxygène, le rendement initial de l'oxydation, pour une concentration en U^{IV} et une intensité données, est le même que pour les solutions sans barbotage, mais il diminue alors très peu au cours de l'irradiation (fig. 7). En substituant un courant d'oxygène à l'air, le rendement est légèrement augmenté (G = 11 au lieu de 10,5 en solution 2.10^{-3} M et pour I = 6,4.10^{18} év/cm^3.h), mais l'auto-oxydation est aussi sensiblement augmentée. La forte auto-oxydation des solutions irradiées avec barbotage d'air a empêché une étude systématique de l'effet de l'intensité dans ce cas. Pour les fortes intensités (1 et 6,4.10^{18} év/cm^3.h.), les rendements ne semblent pas être différents de G sans barbotage, résultat auquel on pouvait s'attendre, puisque les conditions initiales sont les mêmes dans les deux cas.

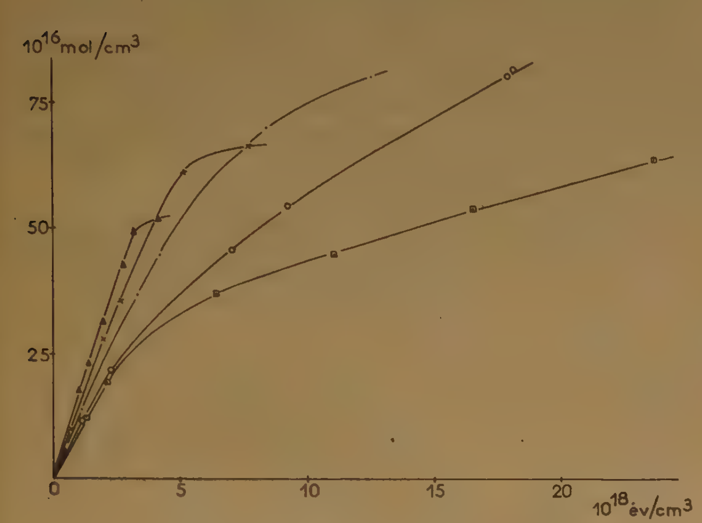


Fig. 8. — Effet de l'intensité du rayonnement sur la radio-oxydation : intensités en 10^{18}év/cm^3.heure : ▲ 0,18; x 0,33; • 0,54; ○ 1,18; ▫ 6,4.

L'effet de l'intensité entre 0,18 et 6,4.10^{18} év/cm^3.h sur les rendements initiaux G_i de l'oxydation est donné par la figure 8 qui se rapporte à des solutions 2.10^3 M (H_2SO_4 3 N), initialement saturées d'air. G_i décroît lorsque I croît selon la relation approximative :

$$G_i = \alpha + \beta/I \qquad (3)$$

avec $\alpha = 8{,}8$ et $\beta = 2{,}5.10^{18}$. Comme la vitesse de radio-oxydation est liée au rendement par :

$$\frac{d(U^{VI})}{dt} = \frac{GI}{100} \qquad (4)$$

on a

$$\frac{d(U^{VI})}{dt} = \frac{8{,}8\,I + 2{,}5.10^{18}}{100} \qquad (3')$$

La comparaison des valeurs expérimentales de G_i avec celles calculées par la relation (3) est donnée dans le tableau suivant

I en éV/cm^3. h	G_i Expérim.	G_i Calculé
0,18.10^{18}	18	22,8
0,33.10^{18}	16,2	16,4
0,54.10^{18}	13,5	13,4
1,18.10^{18}	11	10,9
6,4 .10^{18}	10,5	9,2
20 .10^{18}	9,1	8,9

L'accord est assez satisfaisant sauf pour la plus faible intensité. Nous en verrons la raison plus loin, lorsque nous essaierons de justifier la relation empirique (3) par le traitement cinétique de la réaction.

Discussion.

L'interprétation des observations faites en *l'absence d'air* à l'aide d'un mécanisme d'oxydation dû essentiellement aux radicaux libres OH est relativement simple. En solution sulfurique, le sulfate uraneux peut être présent sous les forme UOH^{3+}, $U(SO_4)^{2+}$, $U(SO_4)_2$, $U(SO_4)_3^{2-}$ etc., l'une ou l'autre forme prédominant selon l'acidité et la concentration de l'anion [10]. L'allure de la courbe de la figure 3 indique que dans la compétition pour les radicaux OH qui se joue entre les autres produits radiolytiques du solvant (H_2, H_2O_2, H) et les ions d'urane, ceux-ci doivent être relativement très concentrés pour l'emporter, malgré le potentiel peu élevé du couple U^{VI}/U^{IV}. Ceci est conforme aux mesures sur la répartition de l'urane entre les diverses formes indiquées, qui ont montré que les complexes formés avec l'anion sont prédominants en solution acide. L'attaque d'(U^{IV}) par les radicaux demande alors une énergie d'activation notable. Pour simplifier l'écriture, nous emploierons toutefois la forme UOH^{3+} dans les équations stœchiométriques, et (U^{IV}) dans les relations cinétiques.

En admettant que l'oxydation par le radical OH

conduit d'abord à la formation de l'uranyle pentavalent, nous écrirons le schéma cinétique suivant :

$$H_2O \rightsquigarrow OH, H \qquad (k_0 I) \quad (5)$$

$$2H = H_2 \qquad (5')$$

$$UOH^{3+} + OH = UO_2^{+} + 2H^{+} + H_2O \qquad (k_1) \quad (6)$$

$$UO_2^{+} + OH + H^{+} = UO_2^{2+} + H_2O \qquad (k_2) \quad (7)$$

$$\text{produits radiolyt.} + OH \rightarrow H_2O \qquad (k_i) \quad (8)$$

La dernière réaction tient globalement compte des réactions inverses (H_2O_2 + OH, H_2 + OH etc.) qui consomment les radicaux OH.

Nous avons omis l'oxydation par l'eau oxygénée, éventuellement formée en petites quantités, puisque la réaction $UOH^{3+} + H_2O_2 + H^{+} = UO_2^{2+} + 2H_2O$ est équivalente du point de vue cinétique à la somme des réactions (6) et (7). Pour une raison analogue, nous négligeons la dismutation $2UO_2^{+} \rightleftarrows UO_2^{2+} + UOH^{3+}$.

La vitesse de disparition de U^{IV} est donnée, d'après le schéma cinétique par la relation :

$$-\frac{d(U^{IV})}{dt} = k_1(U^{IV})(OH) \qquad (9)$$

A l'état stationnaire $\left[\frac{d(U^{V})}{dt} = \frac{d(OH)}{dt} = 0\right]$:

$$(U^{V}) = \frac{k_1}{k_2}(U^{IV}) \; ; \quad (OH) = \frac{k_0 I}{2k_1(U^{IV}) + k_i(\text{prod.})}$$

d'où on tire :

$$-\frac{d(U^{IV})}{dt} = \frac{k_0 I \cdot k_1(U^{IV})}{2k_1(U^{IV}) + k_i(\text{prod.})} = \frac{\frac{k_0}{2} I \cdot (U^{IV})}{U^{IV} + \frac{k_i(\text{prod.})}{2k_1}} \qquad (10)$$

ou bien à l'aide de l'équation (3)

$$G = \frac{\frac{k_0}{2}(U^{IV})}{(U^{IV}) + \frac{k_i(\text{prod.})}{2k_1}} \times 100. \qquad (11)$$

Cette équation s'identifie avec la relation empirique (2) si on pose $100\,\frac{k}{2} = 2{,}1$ et $\frac{k_i\,(\text{prod.})}{2k_1} = 1{,}25.10^{-3}$. En supposant qu'au palier tous les radicaux OH formés par radiolyse sont utilisés pour l'oxydation, il en résulterait que le nombre de molécules du solvant effectivement décomposées en solution acide par 100 év est $G_{-H_2O} = 4{,}2$. Nous verrons plus loin que cette valeur est en accord très satisfaisant avec celle que donne notre étude cinétique en la présence d'air et avec des estimations antérieures. Cet accord rend peu probable l'hypothèse [11] sur la formation en milieu acide d'un radical-ion H_2^{+}, qui réduirait de moitié la valeur de G_{-H_2O}.

Enfin, le mécanisme proposé implique l'égalité de G_{H_2} et de $G_{U^{IV}}$, ce qui est conforme aux mesures.

Pour expliquer l'augmentation considérable du rendement d'oxydation en présence d'air, on doit d'abord tenir compte de l'apparition du radical HO_2 qui pourrait oxyder 3 équivalents d'U^{IV} :

$$2UOH^{3+} + HO_2 = UO_2^{2+} + UO_2^{+} + H_2O \qquad (12)$$

Si 4,2 molécules d'eau sont décomposées par 100 év avec formation de 4,2 paires OH + OH_2, la valeur de $G_{U^{VI}}$ pourrait être au maximum 8,4 sans même considérer les réactions inverses, tandis qu'on trouve G = 18 pour la plus faible intensité. Il est donc nécessaire d'invoquer un mécanisme de réaction en chaîne qui régénérerait en présence d'oxygène l'un ou l'autre des radicaux libres oxydants. Dans un mémoire précédent, nous avons émis l'hypothèse [12] que l'activation de la molécule O_2 par le rayonnement consiste en une acquisition par celle-ci d'un électron cédé par un produit radiolytique instable. A l'aide de cette supposition, nous allons admettre cette série de réactions, dans laquelle la molécule O_2 se transforme en O_2^{-}, donc en solution acide en HO_2, et ce radical, réagissant avec U^{IV}, produit OH, propagateur de la chaîne :

$$H_2O, O_2 \rightsquigarrow OH, HO_2 \qquad (k_0 I) \quad (13)$$

$$UOH^{3+} + OH = UO_2^{+} + 2H^{+} + H_2O \qquad (k_1) \quad (6)$$

$$UO_2^{+} + O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + O_2^{-} \qquad (k_3) \quad (14)$$

$$(H^{+} + O_2 = HO_2)$$

$$UOH^{3+} + HO_2 = UO_2^{2+} + OH \qquad (k_4) \quad (15)$$

$$UO_2^{+} + OH = UO_2^{2+} + H_2O \qquad (k_2) \quad (16)$$

Pour les raisons déjà indiquées, nous avons omis l'intervention de H_2O_2 qui s'élimine automatiquement dans les équations cinétiques. Nous avons d'ailleurs constaté que si on ajoute de l'eau oxygénée ($1{,}5.10^{-3}$ M à une solution d'U^{IV} de concentration voisine), avant irradiation, le rendement de la transformation radiochimique est le même qu'en absence de ce réactif. Sa présence ne modifie donc pas sensiblement la marche de l'oxydation par le rayonnement.

Nous avons envisagé la possibilité que la rupture de chaîne se produise, au lieu de (16), par la réaction :

$$HO_2 + OH = H_2O + O_2 \qquad (17)$$

mais le traitement cinétique de la chaîne conduirait alors à la conclusion que la vitesse de l'oxydation est indépendante de la concentration de l'oxygène et proportionnelle à $I^{1/2}$, ce qui est contraire à l'expérience. Nous allons donc négliger cette terminaison, afin de ne pas alourdir les équations cinétiques bien que son intervention dans le mécanisme soit dans une certaine mesure possible. Pour la même raison, nous n'avons pas inclu dans le schéma d'autres réactions inverses, représentées par l'équation (8), ce qui est justifié aussi par le fait que dans les solutions aérées, l'atome H sous forme de HO_2 participe à la chaîne et la concentration de H_2 est beaucoup

plus faible. Mais ici encore nous ne voulons pas dire que ces réactions ne se produisent pas du tout. Au contraire, il est même possible que l'absence d'effet prolongé dans les solutions avec barbotage d'air soit due par exemple au processus :

$$H_2O_2 + HO_2 = H_2O + O_2 + OH$$

qui favorise la destruction de l'eau oxygénée formée par un mécanisme quelconque. Mais il s'agit de petits effets, dont la prise en considération risquerait de masquer les caractères les plus importants de l'oxydation.

Avec ces hypothèses et simplifications, la vitesse de formation d'UO_2^{2+} est donnée par la relation :

$$\frac{dU^{IV}}{dt} = k_o(U^{IV})(O_2) + k_3(U^{V})(O_2) + k_4(U^{IV})(O_2) + k_2(U^{V})(OH) = k_o(U^{IV})(O_2) + 2k_1(U^{IV})(OH) \quad (18)$$

où le premier terme tient compte de l'auto-oxydation et est valable pour (U^{IV}) compris entre 5.10^{-4} et 6.10^{-3} M.

A l'état stationnaire on a :

$$(U^{V}) = \frac{k_1(U^{IV})(OH)}{k_3(O_2) + k_2(OH)} \; ; \quad (HO_2) = \frac{k_3(U^{V})(O_2) + k_0 I}{k_4(U^{IV})}$$

$$(OH) = \frac{2k_0 I + k_3(U^{V})(O_2)}{k_1(U^{IV}) + k_2(U^{V})}$$

En introduisant les valeurs de (U^{V}) et de (HO_2) dans la dernière relation on aboutit après quelques opérations simples à :

$$(OH) = \frac{k_0 I}{2k_1(U^{IV})}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1(U^{IV})k_3(O_2)}{k_0 I k_2}}\right] \quad (19)$$

L'équation (18) devient alors

$$\frac{d(U^{VI})}{dt} = k_o(U^{IV})(O_2) + k_0 I\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1(U^{IV})k_3(O_2)}{k_0 I k_2}}\right] \quad (20)$$

Pour comparer cette relation avec les données expérimentales, on peut distinguer deux cas :

1) Le rapport $I/(O_2)(U^{IV})$ est suffisamment grand et la fraction sous la racine est suffisamment petite par rapport à 1 pour qu'on puisse écrire $\left[(1 + a)^{1/2} \approx 1 + \frac{a}{2}, \text{ si } a < 1\right]$:

$$\frac{d(U^{VI})}{dt} = k_o(U^{IV})(O_2) + 2k_0 I + \frac{2k_1k_3}{k_2}(O_2)(U^{IV}) \quad (21)$$

Pour (O_2) et (U^{IV}) constants, c'est-à-dire pour les conditions initiales avec ou sans barbotage d'air, cette équation est de la forme (3') établie expérimentalement. Il en résulte $k_0 = 4,4/100$ et $\frac{2k_1k_3(O_2)(U^{IV})}{k_2} = 2,5.10^{16}$.

On retrouve ainsi, d'une façon un peu inattendue, pour G_{-H_2O}, nombre de molécules d'eau décomposées par 100 év en solution acide, une valeur très voisine de celle qui a été obtenue par les expériences en l'absence d'air (4,2) et par d'autres auteurs. Cet accord peut difficilement être considéré comme une coïncidence et constitue un argument important en faveur du mécanisme proposé.

La petite différence entre les valeurs de G_{-H_2O} peut être due aux approximations admises, mais il se pourrait aussi que le rendement soit légèrement plus élevé en la présence d'air, où les réactions inverses comme nous l'avons déjà dit, sont probablement moins importantes et donc l'utilisation des radicaux par le soluté plus efficace. C'est ainsi qu'ALLEN donne pour G_{-H_2O} des valeurs voisines de 4,5 d'après les réactions d'oxydation de Fe^{++} et de réduction de Ce^{4+} en solution H_2SO_4 0,8 N en la présence d'air. SWORSKI, pour le même milieu aéré, donne $G_{-H_2O} = 4,5$ d'après la formation de H_2O_2 en présence de KBr. D'autre part, COTTIN calcule la valeur de 4,2 d'après l'oxydation de l'acide phosphoreux par les rayons γ en solution dégazée. Seul, HART a indiqué $G_{-H_2O} = 4,12$ d'après les expériences de radio-décompostion de l'acide formique en présence d'air (à pH 0,32).

A l'aide des constances de l'équation (3') et connaissant les valeurs de $(U^{IV})_0$ et $(O_2)_0$ ón calcule, d'une part, $\frac{k_1k_3}{k_2} = 7.10^{-20}$ mol.$^{-1}$. h.$^{-1}$. cm^3 et, d'autre part, que l'approximation admise dans l'équation (21) n'est possible que pour les valeurs de $I > 1,1.10^{18}$ év/cm^3. h. Ceci explique l'écart considérable entre la valeur de G, calculée dans le tableau pour $I = 0,18.10^{18}$ év/cm^3. h et la valeur expérimentale. Pour cette intensités, de même pour les intensités 0,33 et 0,54 év/cm^3. h., nous allons calculer G_i à l'aide de l'équation (20), sans approximation.

2) Lorsque le rapport $I/(O_2)(U^{IV})$ est inférieur à $6,3.10^{-20}$, la fraction sous la racine de l'équation (20) est supérieure à 1 et l'équation (20) s'écrit en passant à l'unité G :

$$G_i = 100 \times k_0\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1k_3}{k_2}\frac{(O_2)(U^{IV})}{k_0 I}}\right]. \quad (22)$$

Les valeurs de G_i calculées pour les trois intensités faibles sont comparées dans le tableau suivant avec les G_i expérimentaux :

I en 10^{18} éV/cm^3. h	G_i Expérim.	G_i Calculé
0,18	18	16,5
0,33	16,2	13,7
0,54	13,5	12,2

L'accord est meilleur pour $I = 0,18$, mais moins bon pour les deux autres intensités.

Nous allons enfin comparer les valeurs expérimentales de G_i pour les différentes concentrations initiales de (U^{IV}), à $I = 6{,}4.10^{18}$ év/cm³. h., avec celles qu'on calcule à l'aide de l'équation (20) après y avoir introduit les constantes numériques :

(U^{IV}) en 10^{16} mol/cm³	G_i Expérim.	G_i Calculé
30	8	8,9
60	8	9
120	10,5	9,2
360	11	10
600	13,6	10,8

Ici encore la concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées d'après le schéma cinétique n'est pas mauvaise, en tenant compte des approximations admises.

Il semble, en conclusion, que le mécanisme d'oxydation proposé permet d'expliquer d'une façon satisfaisante :

1) les rendements élevés obtenus en présence d'oxygène et la nature de l'«activation» de celui-ci qui déclenche une réaction en chaîne;

2) l'effet de la concentration initiale en U^{IV};

3) l'effet de l'intensité du rayonnement, en conduisant, comme pour l'effet précédent, à un accord quantitatif avec les données expérimentales;

4) il a permis, de plus, de déterminer par deux voies indépendantes le nombre de molécules d'eau décomposées par 100 év en solution acide;

5) il peut être utile pour comprendre l'auto-oxydation des sels uraneux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. W. Boyle, C. J. Hochanadel, T. J. Sworski et J. A. Ghormley. — Conférence pour l'utilisation de l'Énergie Atomique à des fins pacifiques, Genève, 1955, P. 741.
(2) H. K. El-Shamy et S. El-Din Zayan. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 384.
(3) A. Chapiro, M. Cottin, M. Haïssinsky, M. Magat et C. Vermeil. — *J. Phys.*, 1953, **14**, 687.
(4) M. Cottin et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 267.
(5) A. Nichols. — MDDC, 436.
(6) F. Krenz et H. Dewhurst. — *J. Chem. Phys.*, 1949 **17**, 1337.
(7) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 429.
(8) M. Cottin. — Thèse, Paris, 1956.
(9) C. Vermeil. — Thèse, Paris, 1956.
(10) R. H. Betts et R. Leigh. — *Can. J. Research*, 1950, **28 B**, 514; J. C. Sullivan et J. C. Hindman, *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 609; R. Day, R. Wilhite et F. Hamilton, *J.A.C.S.*, 1955, **77**, 3180; R. H. Betts, *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 1780.
(11) T. Rigg, C. Stein et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A211**, 375.
(12) M. Haïssinsky, *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 542.
(13) A. O. Allen, *Radiation Research*, 1954, **1**, 85.
(14) T. J. Sworski, *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 4687.
(15) E. J. Hart. — *Ibid.*, 4198.

N° 103. — RECHERCHES ÉLECTROCHIMIQUES SUR LE RADIO-TELLURE DANS LE DOMAINE DE CONCENTRATION DE 10^{-3} A 10^{-11} N

par A. S. GHOSH-MAZUMDAR et M. HAÏSSINSKY.

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 29.10.56.)

SOMMAIRE

Le potentiel critique de dépôt des ions de Te^{IV} en solution bromhydrique sur une cathode en or ne varie pas avec la concentration entre 10^{-3} et 10^{-11} N. Il en est probablement de même pour les solutions nitriques et sulfuriques. Le potentiel se déplace vers des valeurs positives avec l'augmentation de la concentration des ions H^+, Cl^- ou Br^-; les ions NO_3^- et SO_4^{2-} exercent un effet opposé. Le potentiel critique du dépôt ne coïncide pas avec celui de la dissolution.

Le potentiel critique de dépôt en solution 10^{-10} N varie avec la nature de l'électrode et est déplacé vers des valeurs plus négatives après une polarisation préalable de la cathode. L'ensemble de ces résultats montre que la décharge des ions de Te^{IV} est associée à une surtension d'activation liée à la nature complexe des ions. En solution extrêmement diluée l'hétérogénéité de la surface facilite la décharge et la soustension qui en résulte peut masquer le surtension due aux facteurs chimiques.

L'électrochimie du tellure, élément métallique à des réminiscences fortement métalloïdiques, a fait l'objet de plusieurs recherches, effectuées surtout au début du siècle (1—3) et aux années 1920-1930 (4—8). La plupart des auteurs se sont proposés de mesurer des potentiels normaux des électrodes Te/Te^{4+} et Te/Te^{2-} et d'étudier la dissolution anodique du tellure. E. Müller a fait l'observation importante (4) que le dépôt cathodique du tellure ne se produit qu'en solution de Te^{IV}, tandis que les tellurates ne sont pas réduits sous l'action du courant. Il a en outre déterminé le potentiel de séparation du métal en solution sulfurique contenant 1,1 g d'acide tellureux par litre ($2,5 . 10^{-2}$ N environ). Joliot a mesuré ce potentiel (7) en solution nitrique pour une concentration de Te^{IV} 10^{-3} N. Nous reviendrons plus loin sur ces deux travaux.

Nous nous sommes intéressés au comportement cathodique du tellure en relation, d'une part, avec les propriétés de son homologue, le polonium, et d'autre part avec les recherches systématiques réalisées dans notre laboratoire sur l'électrolyse de solutions extrêmement diluées et qui ont déjà porté sur celles du polonium, du bismuth, du plomb, du protactinium et du ruthénium. Il nous a paru notamment intéressant de connaître la variation de potentiel critique du dépôt cathodique du tellure avec la concentration, avec la composition du milieu et avec la nature et l'état de surface de l'électrode. La plupart des expériences ont été effectuées par des techniques radioactives à l'échelle des indicateurs (solutions 10^{-8} à 10^{-11} N environ), mais nous verrons que les résultats obtenus permettent de mieux comprendre le comportement électrolytique du tellure même à l'échelle de quantités pondérables. D'ailleurs certaines mesures ont été étendues dans notre étude aux concentrations allant jusqu'à 10^{-3} N.

Nous avons opéré uniquement en milieu acide et, par suite de l'observation de Müller déjà signalée, avec des solutions de tellure tétravalent. Nos expériences préliminaires ayant montré la résistance remarquable des ions de Te^{IV} à l'oxydation en solution bromhydrique, nous avons utilisé surtout ce milieu pour nos expériences. Glendenin, en effet, avait signalé (9) que le radio-tellure tétravalent tend à s'oxyder spontanément en solution aqueuse sous l'effet de son propre rayonnement β. Nous avons cependant examiné l'influence d'autres anions : chlorhydrique, nitrique et sulfurique, sur les phénomènes du dépôt.

Nous avons le plus souvent déterminé les potentiels critiques à l'aide des courbes potentiel/vitesse du dépôt (courbes v/E), mais dans certains cas, qui seront précisés plus loin, aussi par les courbes potentiel/quantité déposée à l'équilibre (e/E). Les principes et les techniques de ces mesures ont été déjà décrites dans les travaux antérieurs (10, 11) et nous n'y reviendrons pas ici. Nous indiquerons seulement que dans toutes les expériences les deux compartiments, cathodique et anodique, ont été séparés par un siphon électrolytique afin d'empêcher l'oxydation de Te^{VI}. L'anolyte était toujours consituté par une solution de H_2SO_4 N et un fil de platine servait d'anode.

Préparation des solutions radioactives.

Le radio-tellure qui a été utilisé dans ces expériences était un mélange des nucléides métastables ^{129m}Te et ^{127m}Te (90 et 10 % environ), formés par fission de ^{235}U et se désintégrant selon les schémas :

$$^{129\,m}Te \xrightarrow{\gamma} {}^{129}Te \xrightarrow{\beta^-\ (1,8\ Mev)} {}^{129}I \xrightarrow{\beta^-} Xe\ (stable)$$
$$33\ j \qquad \sim 70\ mn \qquad 10^8\ a$$

$$^{127\,m}Te \xrightarrow{\gamma} {}^{127}Te \xrightarrow{\beta^-\ (0,76\ Mev)} {}^{127}I\ (stable)$$
$$90\ j \qquad 9,3\ h$$

L'activité du mélange mesurée avec un compteur de GEIGER et MÜLLER est due essentiellement aux rayons β pénétrants de l'état fondamental ^{129}Te. Parmi les produits de fission figure encore l'isotope ^{132}Te dont la période est de 77 h et qui se forme avec un rendement très élevé (4,5 % à comparer avec 0,34 % de ^{129}Te et 0,03 % de ^{127}Te) et se transforme par émission β en ^{132}I, de 2,4 h. La présence de ces radio-nucléides étant très gênante pour des mesures radioactives continues, nous avons été amenés à laisser décroître le mélange pendant un mois environ.

La majeure partie de nos expériences a été effectuée avec les sources qui ont été fournies par le service des Isotopes du C.E.A. à Chatillon et préparées avec la collaboration de celui-ci (*). Dans la dernière série des expériences nous avons utilisé une solution de Rd-Te provenant de l'A.E.R.E. à Harwell. Nous avons détecté dans cette solution une impureté radioactive que nous avons identifiée comme Rd-Zr et éliminée par un procédé électrolytique apparenté à celui de NORWITZ ([12]) et qui sera décrit plus loin.

Les sources de Chatillon ont été obtenues par irradiation à la pile d'oxyde d'urane avec un flux de $1,6 . 10^{12}$ neutrons lents/cm². s. Les étapes principales de la purification, réalisée d'après la méthode de JACOBSON et OVERSTREET ([13]), ont été les suivantes :

1) Dissolution de l'oxyde d'urane dans HCl concentré et entraînement de Rd-Te par le sulfure de cuivre après addition d'un sel de ce métal et précipitation par H_2S dans HCl 3N.

2) Dissolution du précipité et reprécipitation du sulfure après addition de petites quantités de sels de Ba, Sr, Y, La, Ce, Th et Cs qui retiennent en solution leurs radioisotopes entraînés par adsorption au cours de la première opération.

3) Séparation des traces des terres rares à l'état de fluorures en présence d'entraîneurs.

4) Reprécipitation des sulfures en solution de HF 5 M.

(*) Nous exprimons nos vifs remerciements à M. Ch. FISCHER, Chef du Service, pour toute l'aide qu'il nous a apportée.

5) Distillation de Rd-Ru, sous forme de RuO_4, en solution perchlorique.

6) Addition d'une trace d'un sel ferrique et précipitation de celui-ci par NH_4OH avec entraînement de Rd-Te.

7) Dissolution dans HCl 9 M et extraction du fer par l'éther isopropylique, le radio-tellure restant dans la phase aqueuse.

Celui-ci est alors à l'état hexavalent. Afin de le transformer en Te^{IV}, forme réductible par le courant, la solution perchlorique est chauffée au bain-marie en présence de HCl ou de HBr :

$$Te^{VI} + 2Br^- + 2H^+ \rightleftharpoons Te^{IV} + Br_2 + H_2O.$$

Après avoir porté la solution à sec, le résidu est repris avec un acide de nature et de concentration voulues.

La pureté radiochimique du radio-tellure ainsi préparé a été vérifiée par la mesure de la période de décroissance et par la courbe d'absorption des rayons β dans Al. Nous avons en plus vérifié par addition de tellure inactif que le radio-tellure suivait celui-ci dans diverses réactions d'oxydo-réduction.

Une fraction de la solution de HARWELL, additionnée de quelques mg d'un sel de cuivre, a été évaporée à sec et le résidu chauffé avec $HClO_4$, dont l'excès a été éliminé ensuite par distillation. Le nouveau résidu est repris avec HNO_3 à 3 %. La solution nitrique est soumise à l'électrolyse avec une cathode tournante de platine, la densité du courant cathodique étant 20 *m*A/cm². Dans ces conditions non seulement le cuivre, mais aussi d'autres impuretés déposables avec ce courant relativement élevé sont éliminés en laissant le radio-tellure dans la solution. Celle-ci est ensuite évaporée à sec et le résidu est repris avec HBr qui réduit Te^{VI} en Te^{IV}. Une nouvelle électrolyse est effectuée en solution de HBr M en séparant le compartiment cathodique de l'anodique, la densité du courant étant 0,05 *m*A/cm². Après 2 ou 3 h, 90 % environ du radio-tellure sont alors déposés sur une cathode tournante en or, dont on peut enlever facilement le dépôt par dissolution dans HBr concentré.

Le restant de la solution initiale a été également purifié par électrolyse, mais sans addition d'un sel de cuivre.

Dosage.

Les produits de fission de ^{235}U contiennent plusieurs chaînes qui se terminent par des isotopes stables de tellure. Nous avons évalué leur importance d'après l'activité mesurée de ^{129}Te et en admettant que les rendements de leur production sont les mêmes

que ceux de leurs ascendants (isotopes de Sn et de Sb), qui sont connus. Ce procédé a conduit à évaluer la concentration totale du tellure, par exemple, dans les solutions de Chatillon, après deux mois de décroissance, à $2{,}7 . 10^{-8}$ M. Nous verrons par la suite que la connaissance du seul ordre de grandeur de la teneur de ces solutions en tellure était suffisante pour nos expériences.

Les solutions de concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^{-7} N ont été préparées à partir de tellure inactif et additionnées de Rd-Te en quantités appropriées pour les mesures.

Résultats expérimentaux.

a) *Effets de la composition du milieu.* — Les potentiels critiques du dépôt de tellure sur une cathode d'or en solution de HBr M ont été déterminés à l'aide de courbes v/E pour 6 concentrations différentes de Te^{IV} comprises entre 10^{-11} et 10^{-3} N. La durée de dépôt pour chaque potentiel était généralement de 0,5 heure. Pour la dernière concentration, nous avons, de plus, déterminé le potentiel de décharge à l'aide de la courbe habituelle potentiel/densité de courant, puisque celui-ci à cette concentration, tant que le potentiel de décharge de l'hydrogène n'est pas atteint, est pratiquement transporté par les seuls ions du tellure. Il est intéressant de noter que le dépôt visible obtenu dans ce cas était formé de grains très fins et bien adhérents au support, comme ceux qu'on obtient en général par électrolyse de sels complexés. On voit d'après les valeurs indiquées au tableau I que dans les limites des erreurs expérimentales, le potentiel est constant et indépendant de la concentration de Te^{IV}.

TABLEAU I

Conc. Te^{IV} N	Potentiel critique	Conc. Te^{IV}	Potentiel critique
—	—	—	—
10^{-11}	+ 0,22 v	10^{-7}	+ 0,22
10^{-10}	+ 0,21 —	10^{-5}	+ 0,20
10^{-9}	+ 0,20 —	10^{-3}	+ 0,22
moyenne			+ 0,21 ± 0,01 V

L'influence de la composition du milieu a été étudiée sur des solutions de Rd-Te 10^{-10} N. Les courbes de la figure 1 qui se rapportent aux concentrations de HBr variant entre 0,05 et 1,0 N montrent un déplacement régulier du potentiel critique vers des valeurs positives avec l'augmentation de l'acidité. En solution 0,05 N la valeur du potentiel est ∼ — 0,02 V. Par contre, l'addition de quantités croissantes de KBr à une solution de HBr 0,1 ou 0,05 N déplace le potentiel vers des valeurs négatives (fig. 2).

Les résultats sont moins reproductibles en solution chlorhydrique, mais les courbes obtenues per-

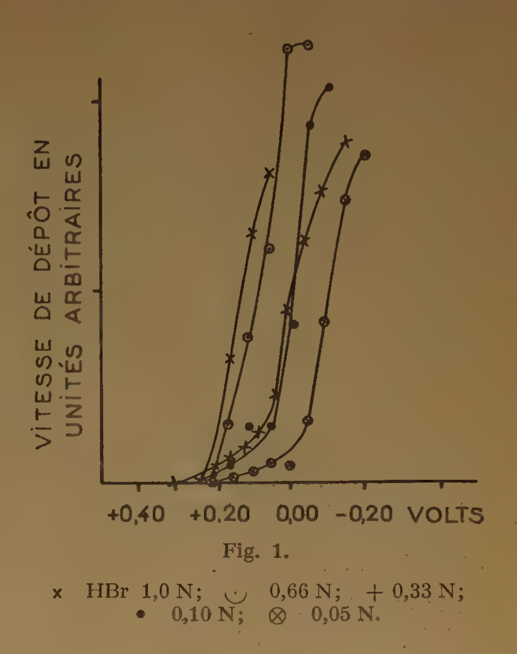


Fig. 1.

x HBr 1,0 N; ⊙ 0,66 N; + 0,33 N;
• 0,10 N; ⊗ 0,05 N.

mettent d'affirmer que l'effet de HCl est qualitativement le même que celui de HBr : déplacement

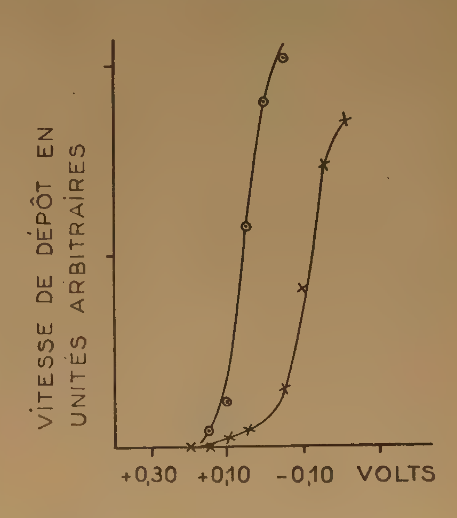


Fig. 2.

x HBr 0,05 N; ⊙ id + KBr 0,95 N.

du potentiel vers des valeurs plus positives avec l'accroissement de l'acidité.

Le comportement en milieu nitrique est différent. En faisant varier la concentration de HNO_3 entre 0,1 et 1,0 N, la valeur du potentiel critique ne varie pas et est égale à — 0,05 V, tandis que l'addition

de KNO_3 1,9 ou 2,9 N à une solution de HNO_3 0,1 N le déplace vers des potentiels négatifs.

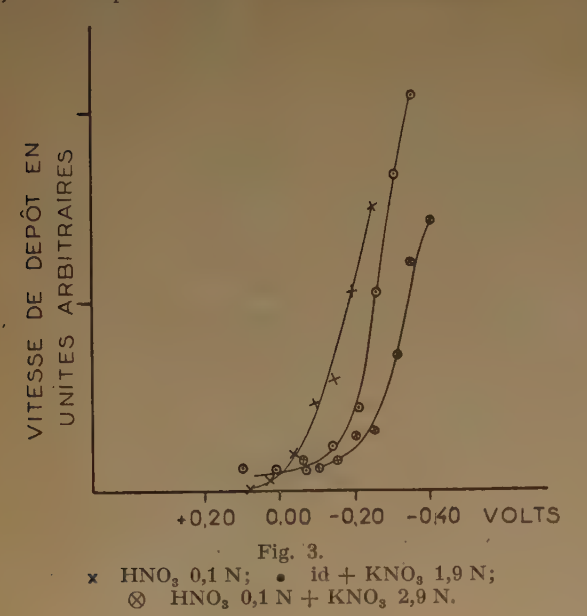


Fig. 3.
× HNO_3 0,1 N; • id + KNO_3 1,9 N;
⊗ HNO_3 0,1 N + KNO_3 2,9 N.

La figure 4 montre, enfin, que la courbe du dépôt (en pointillé) en solution H_2SO_4 N sur une cathode

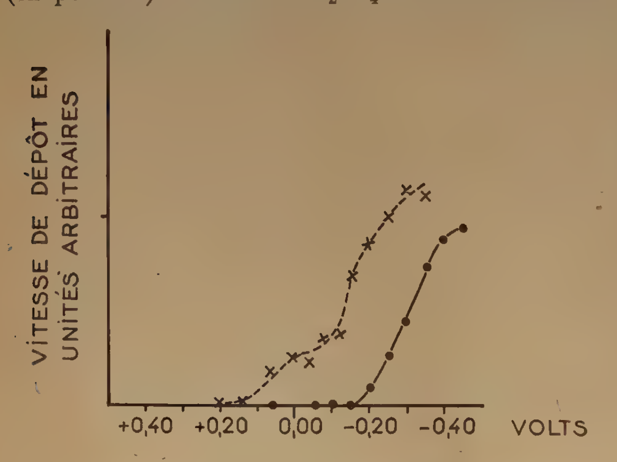


Fig. 4. — H_2SO_4 0,33 N.
× sans prépolarisation; • avec prépolarisation.

d'or est déformée et donne un potentiel critique voisin de 0,04 V, si l'on néglige la montée inférieure de la courbe. En présence de K_2SO_4 (1,0 N), la vitesse du dépôt est considérablement diminuée et la détermination du potentiel critique devient aléatoire.

Ces résultats semblent indiquer que les ions H^+, Br^- et Cl favorisent le dépôt, tandis que l'augmentation de la concentration des ions NO_3^- le rendent plus difficile. Cette influence de la nature du milieu et surtout l'indépendance du potentiel critique de la concentration entre de très larges limites (10^{-11} à 10^{-3} N) nous ont amenés à nous poser la question sur la signification thermodynamique de ce potentiel et sur sa réversibilité. Pour vérifier ce point nous avons déposé une fraction importante de Rd-Te en solution 10^{-10} N à un potentiel favorable au dépôt, puis nous avons fixé celui-ci à des valeurs plus positives, favorables à la dissolution. Pour un dépôt réversible on devrait trouver pour chaque potentiel la même répartition que lors du processus inverse, dépôt sur une électrode non converte. La figure 5 montre qu'il n'en est rien et que la courbe

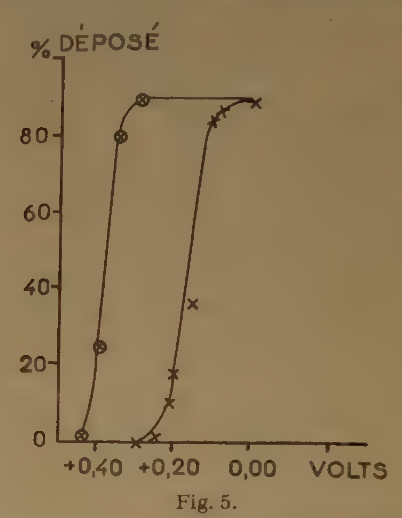


Fig. 5.
× courbe de dépôt; ⊗ courbe de dissolution.

de dissolution est déplacée de 0,2 V vers les valeurs positives relativement à la courbe du dépôt.

b) *Nature et état de surface de l'électrode.* — Les résultats qui viennent d'être énoncés ont été obtenus avec des feuilles d'or commercialement pur, de 1/100 de mm, qui ont été traitées avant usage avec une solution alcoolique de soude, lavées avec de l'acide nitrique bouillant et rincées à l'eau distillée. Les potentiels critiques sur d'autres métaux nobles, avec des solutions de HBr N contenant Rd-Te 10^{-10} N sont données dans le tableau II, où la méthode de mesure employée dans chaque cas est également indiquée. On y a ajouté les valeurs obtenues avec

TABLEAU II

Cathode	Méthode	Potentiel critique (é.c.s.)
—	—	—
Platine	e/E	+ 0,32 V
—	v/E	+ 0,33 —
— (HBr 0,33 N)	—	0,0 —
Platine platiné	dépôt spontané	> + 0,40 —
Palladium	v/E	+ 0,22 —
— (HNO_3 0,33 N)	—	— 0,21 —
Ruthénium (déposé électrolytiquement sur or)	—	+ 0,03; + 0,06 V.

une cathode de Pt en solution de HBr 0,33 N et avec Pd dans HNO_3 0,33 N.

D'après la valeur du potentiel de dépôt, ces métaux se rangent donc dans l'ordre : Pt platiné > Pt > Pd, Au > Ru. On retrouve l'influence de la concentration en HBr (cathode de Pt) et de l'acide nitrique (Pd).

Afin d'examiner le rôle éventuel de l'état de surface de l'électrode sur le potentiel critique, nous avons mesuré celui-ci avec des solutions de Rd-Te 10^{-10} N (HBr N) et des électrodes d'or traitées ou obtenues par l'un des procédés suivants :

1) Décapage chimique par une solution de KCN à 1 % pendant 2 h;

2) Polissage mécanique au papier émeri de grosseurs de grains décroissants;

3) Dépôt électrolytique, en bain de cyanure, de 3 mg d'or/cm² sur une lame d'argent.

Les potentiels critiques trouvés par la méthode *e*/E après ces traitements ont été cependant les mêmes que celui que nous avons trouvé précédemment, + 0,22 ou 0,23 V. Il semblerait tout au plus que les pentes des courbes *e*/E varient légèrement d'un cas à un autre.

Nous avons observé, par contre, des variations remarquables en utilisant la technique de *prépolarisation* qui s'est déjà montré efficace dans d'autres cas d'électrolyse de solutions extrêmement diluées [14, -16]. Nous rappelons qu'elle consiste à polariser l'électrode (dans notre cas la cathode), dans la solution à électrolyser mais exempte de radioélément, avec une densité de courant déterminée pendant un certain temps, opération qui fait modifier l'état de surface de l'électrode et à l'issue de laquelle on introduit les ions radioactifs dont on suit la décharge, à potentiel constant, dans les conditions habituelles. On peut aussi prépolariser l'électrode dans un certain milieu inactif et effectuer ensuite le dépôt sur l'électrode prépolarisée, dans un autre milieu.

Les expériences effectuées par ce procédé par le radio-tellure 10^{-10} N montrent que la polarisation préalable avec une densité de courant de 0,3 *m*A/cm² pendant plusieurs heures fait déplacer le potentiel critique sur or et sur platine vers des valeurs négatives, quel que soit le milieu de prépolarisation :

La figure 4 (courbe contiuue) montre, en plus, que les courbes *v*/E qui, sans prépolarisation sont, déformées avec les solutions sulfuriques, deviennent régulières après cette opération et permettent de définir un potentiel critique plus précis.

En utilisant des solutions de HBr 1,0 N comme milieu de prépolarisation et de HBr 0,66 N comme celui d'électrolyse, nous avons constaté que l'intensité du courant de prépolarisation minimum nécessaire pour produire dans ce milieu un effet significatif, est de l'ordre de 0,04 *m*A (pour une surface de 1,5 cm²), mais à ce seuil, les résultats sont peu reproductibles. Avec un courant de 1 *m*A, la durée minimum pour faire apparaître un déplacement est de 20 mn environ. Celui-ci est alors de — 0,14 V et ne croît plus avec la prolongation de la prépolarisation.

Enfin, l'influence de la composition du milieu est qualitativement conservée avec des électrodes prépolarisées, l'augmentation de la concentration en HBr ou HCl rendant le potentiel critique plus positif, celle de KBr le déplaçant vers des valeurs négatives.

Discussion.

Les expériences qui viennent d'être décrites conduisent à penser que le dépôt cathodique du tellure en solution très diluée ne se produit pas dans des conditions de réversibilité. Le potentiel normal de l'électrode Te/tétrachlorure de tellure (HCl 2,5 N) a été mesuré par KASARNOWSKI [5] et par GETMAN [8]. En admettant la dissociation complète du tétrachlorure en Te^{4+} et Cl^- ces auteurs ont trouvé les valeurs voisines : 0,549 et + 0,568 V. SCHUHMAN a trouvé [6] pour le milieu perchlorique ($HClO_4$ 0,01 à 0,74 N) une valeur encore très proche, + 0,559 V, tout en supposant que les ions de tellure se trouvent dans ce milieu sous forme de $Te(OH)_3^+$ ou $TeOOH^+$. En admettant que ces mesures correspondent réellement à une réaction d'électrode réversible, le potentiel normal de Te/Te^{4+} serait + 0,56 V, valeur moyenne par rapport à l'électrode d'hydrogène, ou bien + 0,31 V par rapport à l'électrode de calomel

TABLEAU III — *Cathode en or*

Milieu de prépolarisation	Milieu de électrolyse	Potentiel critique avec prépolarisation	Potentiel critique sans prépolarisation	Différence
—	—	—	—	—
HBr 1,0 N	HBr 0,33 N	— 0,11	+ 0,12	0,23 V
»	» (Pt)	— 0,08	0,0	0,08 —
HCl 1,0 N	HCl 0,2 N	+ 0,02	+ 0,19	0,17 —
HNO_3 1,0 N	HNO_3 0,33 N	— 0,23	— 0,06	0,17 —
H_2SO_4 1,0 N	H_2SO_4 0,33 N	— 0,29	~ — 0,04	~ 0,25 —

saturée. Or, le potentiel critique de dépôt sur or en solution de HBr N est égal à + 0,21 V et indépendant de la concentration entre 10^{-3} et 10^{-11} N. En d'autres termes, le dépôt s'effectue avec une surtension (de 0,06 V) en solution 10^{-3} N et avec une sous-tension de même grandeur en solution 10^{-11} N.

Bien que l'effet de concentration ait été étudié par nous seulement pour les solutions bromhydriques, il semble que le potentiel de dépôt ne varie pas ou varie peu aussi dans les autres milieux. En effet, les mesures de JOLIOT [7] pour le dépôt de tellure 10^{-3} N sur or, en solution nitrique, effectuées par une méthode optique, ont donné un potentiel critique égal à — 0,08 V par rapport à l'é.c.s., valeur très proche de celle que nous avons trouvée pour Rd-Te 10^{-10} N dans le même milieu (— 0,05 V). Le potentiel de dépôt du tellure sur platine en solution sulfurique, $2{,}5.10^{-2}$ N en Te^{IV}, est — 0,05 V [4], compatible avec le potentiel critique, mal défini, de la figure 4 pour le dépôt sur l'or non traité.

L'indépendance du potentiel critique de la concentration a été déjà observée par l'un de nous avec COCHE [17] pour le dépôt du plomb sur Pt entre 10^{-6} et 10^{-11} N et correspond également à une sous-tension croissant avec la dilution. Dans certaines conditions, le dépôt est associé à une sous-tension en solution extrêmement diluée, encore dans le cas du bismuth et du polonium. Étant due à l'hétérogénéité énergétique de la suface de l'électrode, elle ne constitue pas nécessairement un critère d'irréversibilité, mais peut correspondre à la présence d'une fraction « active » de la surface sur laquelle l'énergie de fixation est suffisante pour permettre la décharge d'un petit nombre d'ions déposables à un potentiel plus positif que celui qui est prévu pour un dépôt massif. Les conditions favorables au dépôt peuvent alors varier d'un métal à un autre et avec l'état de surface, ce qui explique l'influence de la nature du métal et de la prépolarisation. Il faut cependant noter que le rôle de ces facteurs semble être beaucoup plus important dans le cas du radio-tellure que, par exemple, dans celui du bismuth ou même du plomb. Dans les derniers cas, pour un certain nombre de supports les potentiels critiques sont indépendants de la nature de ceux-ci et varient alors avec la concentration, dans un large domaine, suivant l'équation électrochimique de NERNST.

D'autre part, la variation du potentiel avec l'acidité et avec la nature et la concentration de l'anion pourrait s'expliquer même pour une électrode réversible par la formation de complexes. Il est, en effet, peu probable que les ions tétravalents tels que Te^{4+} existent sous cette forme « nue » en solution aqueuse, tout au moins en proportions prépondérantes. Pour des considérations électrostatiques, on doit plutôt admettre qu'en solution peu acide, ils sont associés aux groupes hydroxyle et qu'avec l'augmentation de la concentration de l'acide ou d'un sel neutre, ils forment des complexes anioniques plus ou moins stables. La coordinence de tellure (IV) étant 6, on peut représenter schématiquement cette évolution par l'équation

$$Te(OH)_n^{(4-n)+} + H^+ \underset{A}{\rightleftarrows} Te^{4+} + X^- \underset{B}{\rightleftarrows} TeX_6^{2-}$$

Normalement, le processus A de droite à gauche et B de gauche à droite sont associés à une diminution de l'énergie libre. Le potentiel d'équilibre devrait donc devenir plus positif avec l'augmentation de la concentration des ions H^+ et plus négatif avec celui des anions X^-. C'est ce que nous avons effectivement observé pour l'influence des ions H^+, NO_3^- et SO_4^- sur le potentiel de décharge avec des électrodes prépolarisées ou non. L'effet des ions Cl^- et Br^- est cependant en sens opposé à celui prévu pour un potentiel réversible. Les énergies libres de formation de $TeOOH^+$ et de $TeCl_6^{2-}$ sont d'ailleurs respectivement — 62 et — 137 kcal/mol [18].

Sans avoir effectué des mesures statiques systématiques du potentiel d'équilibre du tellure en solution de ses propres ions, nous avons constaté, conformément à ces prévisions, que le potentiel de l'électrode Te/Te^{IV} 0,1 N en solution de HNO_3 N (0,35 V par rapport à l'é.c.s.) est plus positif qu'en solution de HBr N (+ 0,29 V), variation qualitativement opposée à celle qui a été trouvée pour les potentiels de dépôt.

On peut en conclure que le processus *cinétique* de décharge des ions de Te^{IV} se produit avec une surtension d'activation, variant avec la nature de l'anion et très probablement liée donc à la nature complexe des ions. Nous ne discuterons pas ici le mécanisme précis de cette surtension, en nous bornant à rappeler que la diminution de la barrière par les ions halogènes semble être un phénomène assez général (voir, par exemple, FROUMKINE [19], PIONTELLI [20], LYONS [21]).

La surtension d'activation est directement mesurable pour les solutions relativement concentrées (10^{-5} à 10^{-3} N) mais elle est encore importante aux dilutions extrêmes que nous avons utilisées, puisque c'est pour des concentrations de l'ordre de 10^{-10} N que nous avons constaté les effets opposés des ions Br^- et NO_3^- et l'écart entre le potentiel de dépôt et le potentiel de dissolution. Mais à ces dilutions, lorsque les quantités des ions déposables deviennent à peine suffisantes ou insuffisantes pour couvrir l'électrode d'une couche monoatomique, le dépôt est facilité par l'hétérogénéité de la surface et la sous-tension qui en résulte peut alors masquer la surtension due aux facteurs chimiques.

L'un de nous (A. S. GHOSH MAZUMDAR) exprime ses vifs remerciements à la Fondation « Commercy-

Arconati-Visconti » pour une bourse d'étude dont il a bénéficié.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Müller. — *Ber.*, 1903, **36**, 4262.
(2) Leblanc. — *Z. Elektroch.*, 1905, **11**, 813.
(3) Müller et Lucas. — *Ibid.*, p. 521.
(4) Müller. — *Z. Phys. Chem.*, 1922, **100**, 346.
(5) Kasarnovski. — *Ibid.*, 1924, **109**, 287. — *Z. anorg. Chem.*, 1923, **128**, 33.
(6) Schuhman. — *J.A.C.S.*, 1925, **47**, 356.
(7) Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
(8) Getman. — *Trans. amer Electroch. Soc.*, 1933, **64**, 201.
(9) Glendenin. — *Radiochem, Studies of Fission Products, Nat. Nucl. Energy Series*, 1951, p. 1617.
(10) Danon et Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 123.
(11) Haïssinsky. — *Experientia*, 1952, **8**, 215.
(12) Norwitz. — *Anal. Chim. Acta*, 1951, **5**, 109.
(13) Jacobson et Overstreet. — *Radiochem. Studies of the Fission Products, Nat. Nucl. Energy Series*, 1951, p. 1620.
(14) Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 116.
(15) Danon et Haïssinsky. — *Ibid.*, 1950, **47**, 951.
(16) Haïssinsky et El Guébely. — *Ibid.*, 1956, *53*, 744.
(17) Haïssinsky et Coche. — *J. Chem. Soc. London*, 1949, S 397.
(18) Latimer. — *The Oxidation states of elements*, New-York, 1952.
(19) Froumkine. — *Bull. Université Moscou*, 1952, **7**, 37.
(20) Piontelli. — Comité International de Thermodynamique et Cinétique électrochimiques, *Comptes Rendus de la Réunion* 1950, p. 185, Berne.
(21) Lyons. — *J. Electrochem. Soc.*, 1954, **101**, 363.

N° 104. — DÉTERMINATION DU NOMBRE DE TRANSPORT AVEC LE POLAROGRAPHE

par SANAA KHALAFALLA et ZEINAB HANAFY

(*Manuscrit reçu le* 10/7/1956.)

SOMMAIRE

Peu de travaux ont été faits pour utiliser le polarographe afin de mesurer le nombre de transport.

L'utilisation de la moyenne du courant de diffusion donne lieu à des erreurs dans le calcul du nombre de transport, tandis que l'utilisation du maximum du courant de diffusion permet d'obtenir une valeur exacte du nombre de transport, valeur qui correspond bien avec les valeurs obtenues par des méthodes telles que la méthode de HITTORF et celle de MACHLINE. Ceci est dû aux écarts par rapport à la courbe théorique de la courbe temps : courant pendant la croissance de la goutte. Le courant maximum obtenu à la fin de la vie d'une goutte se rapproche plus du courant maximum obtenu théoriquement et permet donc la mesure du nombre de transport.

Avec le polarographe, les ions réductibles ou oxydables doivent atteindre la surface de l'électrode uniquement par diffusion, ce qui est obtenu en ajoutant à la solution un électrolyte indifférent dont la concentration est environ cent fois celle de la solution (électrolyte support).

Dans ces conditions, le nombre de transport de l'ion qui se déplace est pratiquement réduit à zéro, et le courant obtenu est appelé courant de diffusion.

Quand il n'y a pas d'électrolyte support le courant est constitué par deux parties :

1. l'une due à la diffusion des ions;
2. l'autre à leur migration.

HEYROVSKY et ILKOVIC [1] supposent que le courant limite total i_l est la somme algébrique du courant de diffusion i_d et du courant de migration i_m.

On a donc :

$$i_l = i_d + i_m.$$

Dans le cas où il y a réduction du cation, le courant-limite est augmenté par la migration, et dans la réduction de l'anion le champ électrique est tel que les anions sont repoussés par l'électrode, d'où la relation :

$$\frac{i_l}{i_d} = \frac{1}{1 \pm T}. \qquad (1)$$

Le signe — indique qu'il n'y a réduction du cation, le signe + qu'il y a réduction de l'anion; T est le nombre de transport. Il est évident que l'équation (1) doit permettre de calculer le nombre de transport. Ainsi pour la réduction du cation on a : $T_+ = \frac{\Delta i}{i_l}$ Δi étant égal à la différence entre le courant limite i_l et le courant de diffusion i_d. De même pour la réduction de l'anion, on a

$$T_- = \frac{-\Delta i}{i_l}.$$

KOLTHOFF et LINGANE [2] ont déterminé le rapport entre la moyenne du courant limite et la moyenne du courant de diffusion avec le polarographe, et ont trouvé pour le nombre de transport, un écart de 20 % par rapport à la valeur prévue par la théorie.

Ceci montre la difficulté de calculer le nombre de transport en mesurant la moyenne du courant au moyen du polarographe.

KOLTHOFF et LINGANE [2] ont alors supposé que la diffusion du courant limite doit dépendre de la présence de l'électrolyte support et que le courant de diffusion peut changer d'une façon appréciable par addition d'un électrolyte support, à cause d'un changement dans le coefficient effectif de diffusion des ions réductibles.

Ils ont remplacé l'équation (1) par la suivante :

$$\frac{i_l}{i_d} = \left[\frac{Z}{\lambda_0}\left(\frac{\lambda^0_+\lambda^0_-}{\lambda^0_+ + \lambda^0_-}\right)\left(\frac{1}{Z_+} + \frac{1}{Z_-}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{1 \pm T}\right) \qquad (2)$$

dans laquelle λ^0 est la conductibilité équivalente à la dilution infinie et Z la valence de l'ion. L'introduction d'un terme correctif dans l'équation (2) tend ainsi à augmenter le rapport $\frac{i_l}{i_d}$.

Nos résultats, comme ceux de KOLTHOFF et LINGANE [2] indiquent une diminution dans les valeurs de $\frac{i_l}{i_d}$ observées comparées avec les valeurs calculées au moyen de l'équation (1), d'où une valeur trop élevée pour le nombre de transport.

TAYLOR, COATUR et SMITH [3] ont montré que l'écart observé dans la courbe temps : intensité correspond au début de la formation de la goutte,

tandis que lorsque la goutte est formée, il y a bon accord avec la courbe théorique.

Quelle que soit la cause de cet écart, il semble que la mesure du courant maximum de diffusion enregistré par un microampèremètre SANGAMA de faible inertie mis en service avec la cuve polarographique concorde très bien avec les considérations théoriques.

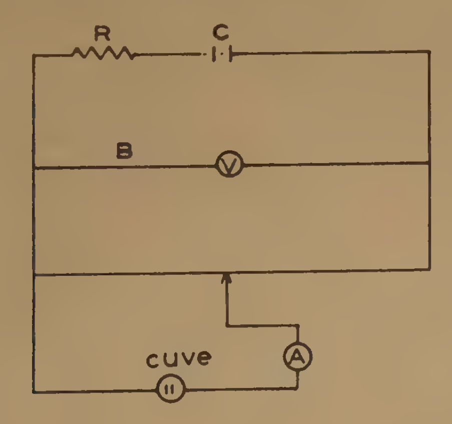
On en tire la conclusion que le rapport entre la *moyenne* du courant limite et la *moyenne* du courant de diffusion est plus petit que celui donné par l'équation (1); il est donc impossible de mesurer ainsi le nombre de transport, tandis que nos résultats montrent clairement que le rapport entre le *maximum* du courant limite, et le *maximum* du courant de diffusion est en bon accord avec les valeurs calculées par l'équation (1).

Dans les expériences décrites ci-dessus, les nombres de transport de Cd^{++} dans $CdSO_4$, de Pb^{++} dans $Pb(NO_3)_2$, de Cu^{++} dans $CuSO_4$ ont été déterminés comme exemple de réduction du cation et le nombre de transport de IO^-_3 dans KIO_3 comme exemple de réduction de l'anion.

Dans chacun de ces cas, l'effet de l'addition d'une petite quantité d'un électrolyte neutre à l'ion réductible a été étudié. On a trouvé que le nombre de transport de l'ion croît d'une façon linéaire avec sa fraction molaire en solution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le schéma donne le circuit électrique employé dans l'application du potentiel à l'électrode à goutte de mercure. La f.é.m. variable et connue est fournie au pont B par un accumulateur (C) à travers une résistance (R). Toute la f.é.m. passant à travers le pont est mesurée à l'aide d'un voltmètre (V) et est exactement égale à 2 volts.



L'intensité du courant est mesurée au moyen d'un microampèremètre SANGAMA WESTON (A) donnant une lecture directe à $\pm$ 0,5 μA et placé en série avec la cuve polarographique.

La cuve d'électrolyse d'un volume égal à 50 cm³ est en pyrex avec un couvercle en verre. Elle possède trois tubulures, l'une pour le capillaire de l'électrode à goutte de mercure, la deuxième pour l'électrode de platine plongée dans le mercure du fond de la cuve, elle peut être remplacée par une électrode à calomel quand l'utilisation du mercure n'est pas désirable; la troisième tubulure sert au dégagement de l'azote qui passe par deux ouvertures, l'une servant à faire passer le gaz à travers la solution avant d'effectuer les mesures, l'autre servant à maintenir une atmosphère d'azote à la surface de la solution. De grandes précautions ont été prises pour empêcher la vibration de la solution qui peut causer des irrégularités dans la vitesse d'écoulement du mercure et par suite des fluctuations du courant.

Toutes les expériences ont été faites avec des solutions fraîchement préparées et du mercure distillé récemment. La température est maintenue constante à 20° C $\pm$ 0,1° C.

La caractéristique du capillaire du polarographe a été déterminée à l'air libre, puis dans une solution de KNO_3 0,5 M. La correction pour la variation avec le potentiel a toujours été faite. Le courant a été normalisé à une valeur de $m^{2/3}\ t^{1/6}$ enregistrée en circuit ouvert. Ainsi si le courant est i_p pour n'importe quel potentiel, on a :

$$i \text{ corrigé} = i_p \times \frac{m^{2/3}\ t^{1/6} \text{ en circuit ouvert}}{m^{2/3}\ t^{1/6} \text{ mesuré sous le potentiel } p}. \quad (3)$$

Après déduction du courant résiduel, on effectue la correction donnée par l'équation (3) et on obtient des courbes bien horizontales relatives au courant de diffusion dans le cas de Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}.

Les solutions ont été préparées à partir des produits ANALAR. MERCK. Ce sont des solutions très concentrées et vérifiées par analyse chimique qui ont servi pour préparer les solutions par dilution en utilisant de l'eau de conductibilité.

Une solution-mère de gélatine 0,5 % a été préparée et conservée sous une couche de toluène. On a employé une concentration de gélatine égale à 0,005 %. Dans les cas où le maximum n'apparaît pas, la même quantité de gélatine est toujours ajoutée afin d'obtenir des résultats comparatifs.

Résultats et Discussion.

Nombre de transport de Cd^{++} *dans* $CdSO_4$:

La courbe (*a*) de la figure 1 montre le courant de diffusion pour une molarité de 1,62 × 10^{-2} dans $CdSO_4$ en utilisant comme électrolyte support une

solution de KNO_3, 0,5 M. La courbe (*b*) dans la même figure montre que l'intensité du courant limite prend une valeur de 1,56 × 10^{-2} μA pour solution de $CdSO_4$

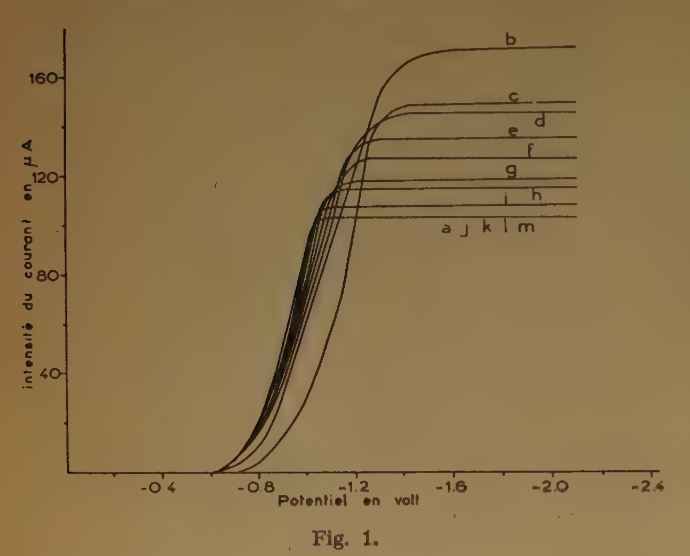


Fig. 1.

sans électrolyte support. Les courbes *c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m* montrent les courbes potentiel : courant pour la solution précédente avec différentes concentrations de KNO_3 :

10^{-3}, 2 × 10^{-3}, 5 × 10^{-3}, 10^{-2}, 2 × 10^{-2}, 3 × 10^{-2}, 5 × 10^{-2}, 0,1, 10,25, 0,5, 0,75, 1 M.

Avec cette solution d'électrolyte support le nombre de transport de Cd^{++} a été calculé d'après la formule (1) avec la fraction molaire (tableau I).

TABLEAU I
(pour Cd^{++}).

Molarité de KNO_3	Molarité de Cd SO_4	i_l	i_d	Δi	$\frac{\Delta i}{i_l} = \tau$	Fraction molaire de Cd
0	1,62 × 10^{-2}	156	102	54	0,3461	0,5000
10^{-3} M	—	148	—	46	0,3108	0,4709
2 × 10^{-3}	—	144	—	42	0,2916	0,4450
5 × 10^{-3}	—	134	—	32	0,2388	0,3820
1 × 10^{-2}	—	124	—	22	0,1774	0,3090
2 × 10^{-2}	—	120	—	18	0,1500	0,2250
3 × 10^{-2}	—	114	—	12	0,1052	0,1750

Le nombre de transport pour Cd^{++} dans $CdSO_4$ pur a été calculé et trouvé égal à 0,346, valeur qui concorde avec la valeur 0,350 trouvée dans les International Critical Tables. On voit comment varie le nombre de transport de Cd^{++} avec sa fraction molaire en solution dans la figure 3 courbe A.

Nombre de transport de Pb^{++} *dans une solution de* Pb $(NO_3)_2$.

La courbe (*a*) de la figure 2 montre le courant de

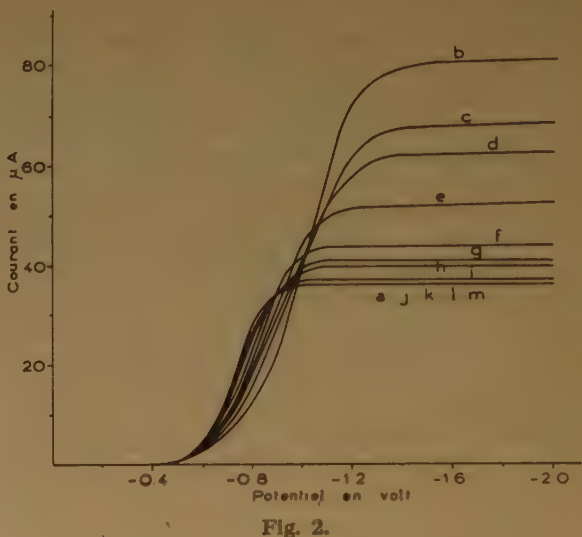


Fig. 2.

diffusion de Pb^{++} 5 × 10^{-3} M avec 0,5 M KNO_3 comme électrolyte support.

La courbe (*b*) dans la même figure montre le courant limite sans électrolyte support.

Les courbes *c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m* montrent les intensités du courant potentiel pour la solution précédente dans différentes concentrations de KNO_3 (10^{-3}, 2 × 10^{-3},5 × 10^{-3}, 10^{-2}, 2 × 10^{-2}, 5 × 10^{-2}, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 M).

Le nombre de transport de Pb^{++} dans cette solution est calculé d'après la formule (1) avec la fraction molaire de Pb^{++} (voir tableau II). Le nombre

TABLEAU II
(pour Pb^{++}).

Molarité de KNO_3	Molarité de $Pb(NO_3)_2$	i_l	i_d	Δi	$\frac{\Delta i}{i_l} = \tau$	fraction molaire de Pb
0	5 × 10^{-3} M	78	36	42	0,538	0,333
10^{-3} M	—	68	—	32	0,470	0,294
2 × 10^{-3}	—	62	—	26	0,419	0,263
5 × 10^{-3}	—	52	—	16	0,307	0,200
2 × 10^{-2}	—	41	—	5	0,122	0,090
3 × 10^{-2}	—	39	—	3	0,074	0,066

de transport de Pb^{++} dans la solution de Pb $(NO_3)_2$ calculé est 0,538, en parfait accord avec la valeur 0,487 (International Critical Tables).

On peut voir la variation du nombre de transport de Pb^{++} avec sa fraction molaire dans la solution dans la figure 3 courbe (B).

Nombre de transport de Cu^{++} *dans une solution de* $CuSO_4$:

Le nombre de transport de Cu^{++} dans une solution de $CuSO_4$ pure a été trouvé égal à 0,371, ce qui est

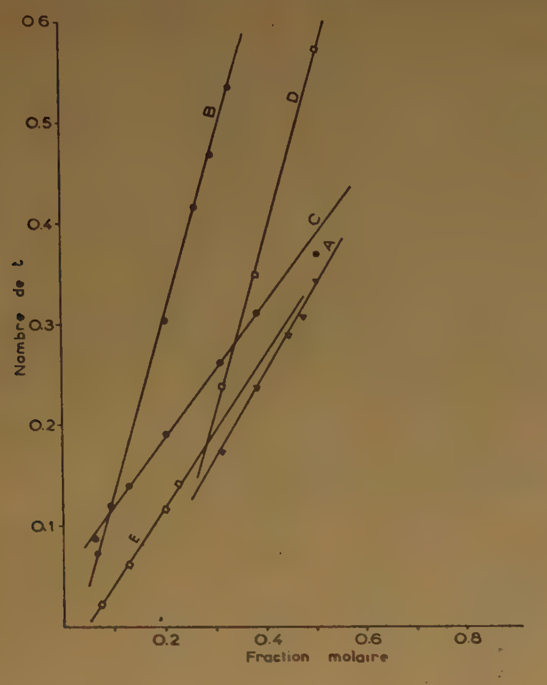


Fig. 3.

TABLEAU III
(pour Cu^{++}).

Molarité de Na_2SO_4	Molarité de $CuSO_4$	i_l	i_d	Δi	$\frac{\Delta i}{i_l} = \tau$	Fraction molaire de Cu
0	5×10^{-3}	35	22	13	0,3713	0,5000
10^{-3} M	—	32	—	10	0,3125	0,3860
2×10^{-3}	—	30	—	8	0,2666	0,3123
5×10^{-3}	—	27	—	5	0,1850	0,2000
1×10^{-3}	—	25,5	—	3,5	0,1510	0,1250
2×10^{-2}	—	24	—	2	0,0833	0,0710

la même valeur que celle que donnent les International Critical Tables (0,375).

La variation du nombre de transport du Cu^{++} en fonction de sa fraction molaire est montré dans la figure 3 courbe (C).

Nombre de transport de IO^-_3 dans KIO_3.

Le nombre de transport de IO^-_3 dans une solution pure de KIO_3 a été calculé de la même façon d'après la formule (1) avec la fraction molaire de IO^-_3 (tableau IV).

TABLEAU IV
(pour IO^-_3).

Molarité de H_2SO_4	Molarité de KIO_3	i_l	i_d	i	$\frac{\Delta i}{i_l} = \tau$	Fraction molaire de IO^-_3
0	5×10^{-3}	66	104	38	0,5757	0,500
1×10^{-3}	—	77	—	27	0,3506	0,384
2×10^{-3}	—	84	—	20	0,2381	0,312
4×10^{-3}	—	91	—	13	0,1430	0,227
5×10^{-3}	—	93	—	11	0,1182	0,200
1×10^{-2}	—	98	—	6	0,0612	0,120
2×10^{-2}	—	101	—	2,5	0,0246	0,075

Le nombre de transport de IO^-_3 dans une solution pure KIO_3 a été trouvé égal à 0,575.

La variation du nombre de transport de IO^-_3 avec sa fraction molaire dans la solution est montrée dans la figure 3 [courbes (D) et (E)].

Cette valeur ne concorde pas avec la valeur 0,356, trouvée dans la littérature. Cet écart peut être interprété de la façon suivante : la couche double à la surface du mercure retarde la diffusion de l'iodate. On s'attend ainsi à des écarts dans le courant instantané, tels que ceux qui ont lieu dans les réductions électrolytiques. C'est ainsi que nos résultats dans lesquels nous utilisons le courant maximum concordent ici d'une façon étroite avec les résultats trouvés par KOLTHOFF et LINGANE [6] qui ont utilisé le courant moyen. (En particulier, la valeur correspondant à KIO_3, $1,5 \times 10^{-4}$ M.)

Cependant, on remarque que les deux valeurs citées dans les expériences faites par nous aussi bien que par KOLTHOFF ne concordent pas avec la valeur 0,356 citée dans la littérature. Ceci est dû à la lenteur de la vitesse de réduction de l'iodate [DELAHAY [5]]. Ainsi les courants ne dépendent pas seulement de la diffusion, mais aussi du processus qui a lieu à la surface même de l'électrode.

On peut donc dire d'une façon générale que la précision de la méthode polarographique pour déterminer le nombre de transport est plus grande quand la réduction du cation est réversible et qu'elle diminue d'une façon considérable quand le processus à l'électrode devient irréversible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HEYROVSKY et ILKOVIČ. — *D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem., Comun.*, 1934, **6**, 498.
(2) KOLTHOFF et LINGANE. — *J. am, chem. Soc.*, 1939, **61**, 1045.
(3) TAYLOR, COATUR et SMITH. — *J. Research Nat. Bureau Standards*, 1949, **42**, 387.
(3) INTERNATIONAL CRITICAL TABLES. — Vol. 6, p. 309.
(5) DELAHAY et STRASSNER. — *J. am. chem. Soc.*, 1951 **11**, 5219.
(6) KOLTHOFF et LINGANE. — Vol. 1, page 98.

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE SUR LE DÉPOT CATHODIQUE DU RADIUM E.

par A.S. GHOSH MAZUMDAR

[*Laboratoire Curie, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 2.7.56)

Des travaux antérieurs ont montré que l'état de surface de l'électrode pouvait jouer un rôle déterminant dans les phénomènes électrolytiques à l'échelle des indicateurs radioactifs.

D'après M. HAÏSSINSKY (1), une modification énergétique de l'état de surface d'une électrode pourrait se traduire, soit par une variation de potentiel critique du dépôt, soit par un changement de pente des courbes exprimant les quantités déposées à l'équilibre en fonction du potentiel cathodique (courbes e/E). On aurait ainsi un moyen d'étudier les changements énergétiques produits par divers traitements de la surface d'un métal donné. L'électrolyse avec les radio-isotopes de Bi se prête bien à ces études, car il a été établi que les ions de cet élément se comportent normalement du point de vue de leur activité thermodynamique même à une dilution aussi extrême que 3.10^{-16} N (1).

En vue de cette étude nous avons utilisé des électrodes d'or différement traitées et des solutions de HNO_3 N contenant du radium E à la concentration 10^{-10} à 10^{-11} N. Cette concentration correspond à un recouvrement maximum de l'électrode (1,5 cm²) d'une très petite fraction de couche monoatomique (de l'ordre de 1/1000 de couche). Les électrodes utilisées ont été les suivantes :

a) Or pur en forme de lame ayant 1/100 mm d'épaisseur, tel qu'il est fourni dans le commerce.

b) Même lame d'or décapée chimiquement par séjour pendant 2 h dans une solution de cyanure de potassium à 1 %.

c) Lame d'or de 2/100 mm d'épaisseur frottée avec du papier émeri de grosseurs de grains décroissantes (numéros 0 à 0000). Cette opération enlève une couche très mince du métal et la surface de celui-ci devient légèrement rougeâtre.

d) Or déposé électrolytiquement d'un bain de cyanure sur une lame d'argent, la quantité déposée étant de 2 à 3 mg/cm² environ.

Pour chaque électrode nous avons tracé la courbe exprimant la quantité déposée à l'équilibre en fonction du potentiel, maintenu constant relativement à l'électrode de calomel saturée. Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau.

I Électrodes étudiées	II Potentiel critique	III E 50 %	IV Différence
a) Lame d'or ordinaire	— 0,19 V	— 0,22 V	0,03 V
b) Lame d'or décapée chimiquement	— 0,19 V	— 0,24 V	0,05 V
c) Lame d'or décapée mécaniquement ..	+ 0,21 V	+ 0,15 V	0,06 V
d) Or déposé électrolytiquement	— 0,19 V	— 0,22 V	0,03 V

Dans les colonnes II et III sont données les valeurs du potentiel critique et du potentiel pour lequel la

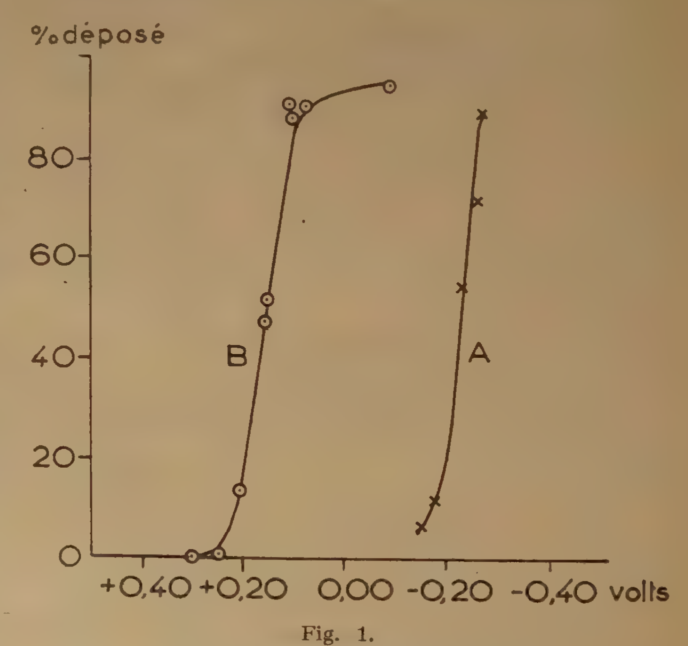


Fig. 1.

A : lame d'or décapée chimiquement;
B : lame d'or décapée mécaniquement.

moitié de la quantité initiale est déposée ($E_{50\%}$). La différence, donnée dans la colonne IV, détermine la pente des courbes e/E. La figure 1 correspond aux dépôts obtenus avec l'or décapé chimiquement et l'or décapé mécaniquement. Les deux autres courbes ont la même allure.

Le fort déplacement du potentiel critique de dépôt sur l'or décapé mécaniquement vers les valeurs plus positives par rapport au potentiel trouvé sur l'or non-traité indique que ce décapage a profondément modifié l'état de surface : celle-ci serait devenue plus active au point de vue de son énergie d'adsorption Parmi les trois autres états superficiels examinés, il semble qu'un décapage chimique tende à augmenter l'hétérogénéité de la surface. Mais la différence entre les valeurs des pentes est trop faible pour pouvoir la considérer comme significative.

Nous avons d'autre part, déterminé le potentiel critique du dépôt cathodique du bismuth sur le ruthénium en solution extrêmement diluée. Nous avons utilisé une solution normale en HNO_3 contenant Ra E à la concentration 10^{-11} N. Nous avons trouvé, d'après la courbe vitesse de dépôt/potentiel, que le potentiel critique de Ra E sur le ruthénium est — 0,22 volt (par rapport à l'électrode au calomel saturée), ce qui est un bon accord avec la valeur théorique (— 0,23 volt) calculée à partir du potentiel normal de bismuth à l'aide de l'équation de Nernst, et avec les valeurs trouvées précédemment pour cette concentration sur l'or, l'argent et le platine [1].

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haissinsky. — *Experentia*, 1952, 125, VIII/4.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Champs de vecteurs et de tenseurs. *Introduction à l'Electromagnétisme*, par BAUER Edmond, 204 p. (Masson, Paris, 1955.)

Cet ouvrage se compose de deux parties. La première est consacrée à la théorie des champs de vecteurs et de tenseurs. On trouvera, dans les premiers chapitres, les règles du calcul vectoriel et tensoriel (chap. I), les propriétés des champs de vecteurs et de tenseurs en général (chap. II) et celles des champs Newtoniens et Laplaciens (chap. III), dans le cas de notre espace habituel à trois dimensions. L'auteur insiste sur les conditions d'homogénéité, dimensionnelle et tensorielle, que doivent vérifier les équations de la physique, tous leurs termes doivent représenter des grandeurs de même type physique et se transformer de même façon dans un changement d'axes de coordonnées. La distinction entre les vecteurs polaires et les vecteurs axiaux, les scalaires et les pseudo-scalaires, les vecteurs définis par leur circulation et les vecteurs définis par leur flux, par exemple, est fondamentale en physique. Le chapitre IV étend cette étude au cas des champs de vecteurs et de tenseurs dans un espace à plus de trois dimensions, comme celui de la théorie de la Relativité.

La seconde partie du livre est consacrée aux principales applications de la théorie des champs de vecteurs et de tenseurs à l'Electromagnétisme. Des lois fondamentales, comme, par exemple, la loi de BIOT et SAVART, la loi de FARADAY pour l'induction ou les équations de MAXWELL-LORENTZ apparaissent alors comme les conséquences très simples d'un petit nombre d'hypothèses physiques, de la description des propriétés physiques locales par des champs de vecteurs et de tenseurs et du principe de Relativité. On y trouvera aussi une étude précise et concise des divers systèmes d'unité employés en Electromagnétisme, qui n'existe dans aucun traité classique.

En distinguant nettement « les lois données par l'expérience ou les hypothèses théoriques de ce qui est simple langage mathématique », l'auteur montre comment une théorie physique peut atteindre son objet, qui est de mettre en évidence les réalités physiques fondamentales.

L'échange d'ions et les échangeurs, par G. AUSTERWEIL (Paris, Gauthier-Villars, 1955.)

L'échange d'ions est aujourd'hui un des meilleurs « outils » de la chimie. Toute personne intéressée par ses applications toujours croissantes trouvera ici dans un exposé clair et simple les divers aspects de ce phénomène.

Après une étude historique, l'auteur donne, dans une première partie, un aperçu assez large de la préparation des principaux échangeurs d'ions ainsi que de leur fonctionnement et leur évaluation.

Dans la deuxième moitié de ce livre, l'auteur s'est surtout attaché à montrer quelles étaient les possibilités de ce phénomène et à en indiquer de très nombreuses applications notamment dans les problèmes d'épuration d'eaux, en chimie alimentaire et en chimie industrielle.

Par cette dernière partie ce livre est susceptible de rendre d'énormes services aux utilisateurs réels ou éventuels non seulement par sa bibliographie très étendue mais aussi par la possibilité de faire naître de nouvelles applications.

C. NICAUD.

Actions chimiques et biologiques des radiations. Collection dirigée par M. HAÏSSINSKY; première série. Masson, éditeur. 252 pages.

Le premier volume de ces mises au point, paru en 1955, est constitué par trois exposés: *Aspects physiques de la radiobologie* par L.H. GRAY; *Chimie des radiations des solutions aqueuses; aspects actuels des résultats expérimentaux* par M. LEFORT et *Modern trends in radiation biochemistry* par W.M. DALE. Il est précédé d'une préface de M. HAÏSSINSKY qui place historiquement le développement de la radiochimie et de la radiobiologie; il montre ensuite comment s'est élaborée à partir de celles-ci une chimie des radiations ionisantes, science nouvelle au carrefour de la radiochimie, de la physique, de la photochimie, de la médecine et de la biologie, exigeant de nouvelles techniques et englobant les

domaines qui, jusqu'à présent, n'étaient du ressort ni de la radiochimie, ni de la radiobiologie.

L'exposé de L.H. GRAY (91 pages) comprend les chapitres suivants : 1) Aspects de l'interaction rayonnement-matière qui conditionnent l'ordonnance des expériences radiobiologiques; comment déterminer l'énergie absorbée par gramme de tissu. 2) Mesure et évaluation de la dose de rayonnement. 3) Considérations sur le fait que les radiations ionisantes dissipent l'énergie de façon strictement locale, le long des trajectoires de particules ionisantes définies; des incidences de ce fait sur l'interprétation des expériences radiobiologiques. 4) Le processus d'ionisation primaire et les modifications qui lui succèdent, analysées de façon plus détaillée. Les deux premiers chapitres établissent que le premier objectif en radiobiologie quantitative doit être de connaître la dose à laquelle une cellule ou un organisme a été exposé, exprimée en énergie dissipée par les particules ionisantes par gramme de tissu, énergie qui dépend du type et de la quantité du rayonnement, de la composition des tissus etc... Les chapitres suivants permettent d'entrevoir une relation entre le taux de perte d'énergie instantanée le long de la trajectoire (T.E.L.) et les effets chimiques et biologiques des rayonnements et montrent aussi les insuffisances de la notion de T.E.L. pour rendre compte des phénomènes. L'auteur conclut que la connaissance des fonctions de distribution de la dose serait une étape d'une grande importance pour la pénétration plus intime de ces problèmes.

M. LEFORT (109 p.) expose les faits observés lors de l'irradiation d'eau pure et d'eau oxygénée; puis les propriétés oxydantes de l'eau irradiée; un chapitre est consacré à l'étude des solutions de sels ferreux ou ferriques; un autre aux réductions provoquées par les rayons ionisants en précisant les conditions dans lesquelles on observe une réduction radiochimique. Enfin dans un dernier chapitre, les réactions radiochimiques des composés organiques sont décrites en solution aqueuse en comparant avec les oxydations obtenues par d'autres procédés (réactif de FENTON, oxydation anodique, transfert par réaction photochimique). Chaque chapitre comporte une bibliographie très complète. L'auteur qui connaît parfaitement toutes ces questions ne se contente pas d'un exposé de travaux, mais il montre aussi les nouvelles voies de recherche dans ces domaines et éventuellement les faiblesses des expériences décrites.

Le dernier auteur, W.M. DALE, résume en 36 pages les principaux modes d'action, actuellement étudiés expérimentalement, des radiations ionisantes en chimie, en biochimie et en physicochimie; après avoir énoncé les points sur lesquels se porte principalement la discussion, il passe en revue les différents problèmes : rupture de chromosomes, action indirecte des radiations, effet de « dilution » et effet de « protection », désamination des aminoacides et des composés nitrés similaires, effet des radiations sur les composés contenant du soufre, sur les acides nucléiques, sur les bactéries, cas d'irradiation de tout le corps; relations (spéculatives) entre les actions primaires et l'effet biologique final etc...

L'intérêt de ce premier volume est aussi grand pour le chercheur dans ces domaines que pour les travailleurs chargés de la protection dans les laboratoires ou les entreprises qui utilisent des éléments radioactifs. Ajoutons que la présentation est excellente, que les figures sont particulièrement claires et bien choisies, que la bibliographie est facile à consulter.

M.E. COHEN.

Chimie agricole, par R. RENAULT tome I (Chimie végétale). Eyrolles, éditeur, Paris, 1955, 486 pages 16 × 25, 3 400 francs.

Il s'agit d'un ouvrage très complet sous un petit volume. C'est ainsi que les chapitres suivants sont traités avec grand soin et d'un point de vue moderne : composition chimique de la plante; nutrition végétale; synthèse végétale; métabolisme végétal; biocatalyseurs végétaux (hormones, vitamines, ultravirus); biochimie des phénomènes végétatifs; morphogénèse végétale et chimie; chimie microbienne.

Ce livre peut être d'une grande utilité pour les biochimistes, les botanistes, les agronomes, les pharmaciens.

Nous avons seulement regretté que M. R. RENAULT qui cite les noms d'auteurs pour les différentes découvertes, synthèses ou études des phénomènes n'ait pas donné les références correspondantes; sans doute cela aurait-il alourdi l'ouvrage, mais cela lui aurait donné aussi une importance plus grande pour l'expérimentateur en facilitant la bibliographie.

Quant à la préface, si elle montre les aspirations élevées de l'auteur, elle nous paraît cependant un peu ambitieuse et discutable du point de vue philosophique.

M.E. COHEN.

Analyse qualitative minérale, par P.E. WENGER, D. MONNIER et Y. RUSCONI. Dunod, éditeur, 316 pages 14 × 22, relié toile sous jaquette 2 300 francs.

Il s'agit d'un ouvrage d'analyse qualitative minérale selon la méthode classique de séparation des cations, mais utilisant les réactifs organiques modernes et les réactions microchimiques pour la caractérisation ses ions.

Dans une partie théorique, les auteurs exposent les bases de l'analyse qualitative: loi d'action de masse, théorie des acides et des bases, oxydo-réduction, produit de solubilité, complexes, phénomènes d'exaltation et phénomènes d'adsorption; la rédaction est particulièrement claire et facile.

La partie descriptive contient les réactions principales des cations et des anions, décrites avec soin et précision en particulier pour ce qui concerne la sensibilité et la spécificité des réactions microchimiques proposées.

Enfin, la partie pratique qui est assez réduite donne les essais préliminaires, les principes de la mise en solution, la séparation en groupes et décrit les techniques opératoires.

Ce livre est fort agréable à manier; il est bien présenté et imprimé et comprend de nombreux tableaux et tables. Il est aussi bien utilisable par l'étudiant que par le chimiste qualifié.

M. E. Cohen.

Technique du vide, par A.L. Reimann, traduit et augmenté par H. Bonifas. Dunod, éditeur, 400 pages 16 × 25, relié toile 3 600 francs.

La nécessité se faisait sentir d'un ouvrage moderne de technique du vide. Celui que nous présente la maison Dunod répond à ce besoin.

Le lecteur trouvera, après d'utiles généralités sur la vitesse de pompage, des chapitres consacrés aux pompes primaires, aux pompes moléculaires, aux pompes à huile, aux pompes à vapeur de mercure, aux pompes à vapeur d'huile, aux pompes ioniques et aux associations des pompes et méthodes de pompage. Toutes les descriptions de matériel sont très claires, les figures nettes et compréhensibles même pour les non initiés; nous avons apprécié les additions faites par le traducteur qui a fait suivre chaque chapitre original de la description du matériel correspondant fabriqué en France.

Le reste de l'ouvrage est un manuel très bien fait sur le verre et son utilisation; sur les scellements verre-cuivre et verre-métal; sur l'absorption des gaz résiduels si importante dans la technique moderne. Enfin, un dernier chapitre est consacré aux manomètres utilisés actuellement. En appendice, le traducteur a ajouté les caractéristiques essentielles de quelques verres français.

Ajoutons que chaque chapitre est suivi d'une bibliographie assez complète.

Nous ne doutons pas que ce livre trouve sa place dans les laboratoires industriels et dans les laboratoires de recherche.

M. E. Cohen.

Handbook of Chemistry and Physics, 37e édition (1955-1956) publié par Chemical Rubler C°, Cleveland, Ohio.

Depuis 1914 il a paru 37 éditions de cette table de constantes, trop connues de tous les scientifiques et ingénieurs pour qu'il soit nécessaire d'insister. Disons seulement que cet ouvrage réalisé par 190 collaborateurs comporte 3 156 pages d'un texte à très petits caractères.

La 38e édition (1956-1957) contiendra 100 pages supplémentaires de renseignements inédits, parmi lesquels: Constantes physiques et chimiques des Terres Rares, Chaleur de formation des oxydes minéraux, etc..., etc... Son prix est fixé à 5 440 francs, et il sera possible de se le procurer à la librairie Technique et Documentation, 18, rue Lavoisier, Paris (8e).

P. S.

Chimie Générale: Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne, par Linus Pauling, traduit par R. Pâris; 1 volume, xxi-725 pages 16 × 25, avec 147 figures et 1 planche hors texte en couleurs; broché 2 900 francs, relié 3 200 francs; 2e édition, Paris, Dunod, 1956.

Ce livre constitue la traduction française de la deuxième édition américaine datant de 1953; la première édition était de 1947 et sa traduction française de 1951; c'est dire le succès qu'elles ont rencontré. La place de premier plan occupée par Linus Pauling dans la science théorique donnait une valeur particulière à sa conception de l'enseignement de la chimie; son exposé possédait une originalité très forte et ne ressemblait guère à ce qui avait été présenté jusqu'alors le plus souvent aux étudiants abordant les cours des universités. Il s'agissait d'une véritable initiation à la science chimique destinée à des étudiants non spécialisés; l'auteur y avait rompu avec des modes d'exposition jugés par lui périmés et n'avait pas craint d'introduire, sous une forme élémentaire, des notions récentes comme la résonance, la liaison hydrogène ou l'échelle d'électronégativité des éléments. La chaleur de l'accueil réservé à la première édition et à sa traduction française constitue le meilleur témoignage de l'intérêt porté à cette présentation très vivante de la chimie générale.

Cette nouvelle édition a été notablement augmentée; de nombreux chapitres ont été refondus

ou remaniés et de nouveaux chapitres ont été introduits. Deux chapitres nouveaux, traitant de la physique atomique, sont consacrés à une étude assez complète des rayons X, de la radioactivité, de la nature et des propriétés de l'électron et du noyau, de la théorie quantique, de l'effet photoélectrique et du photon. Quelques chapitres de chimie physique élémentaire sont l'objet d'une discussion un peu plus complète que dans la première édition. On a introduit un chapitre nouveau consacré à la biochimie. L'étude de la chimie des métaux a été entièrement refondue; elle commence par un chapitre sur la nature des métaux et des alliages, ainsi que les méthodes d'obtention et de raffinage.

L'ouvrage sera utile aux étudiants qui y trouveront des bases solides, aisément assimilables, qui les prépareront à l'étude d'ouvrages plus complets de chimie physique. Chimistes et membres de l'enseignement liront avec intérêt cette seconde édition, excellemment traduite, comme la première, par le Professeur Pâris.

G. E.

Dictionnaire chimique Allemand-Français : Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes de langue allemande, par R. Cornubert; 1 volume, xvi-234 pages 16 × 25, broché 1 660 francs; Paris, Dunod, 1956.

Ce dictionnaire a été conçu dans le but de faciliter la lecture des textes chimiques en langue allemande. Il ne comporte pas seulement des termes purement chimiques, mais aussi le vocabulaire essentiel de la physique et de la physicochimie. En outre, l'auteur s'est intéressé à l'expression d'un certain nombre d'idées générales communes à toutes les sciences exactes et qui valent donc au delà du domaine de la chimie : notions de grandeur, mesure, erreur, précision des mesures, difficulté, dépendance, fonction, quantité, temps, rendement, accroissement, diminution, etc.. Cet ouvrage, comme le Dictionnaire anglais-français déjà publié par le même auteur, rendra service non seulement aux chimistes des laboratoires scientifiques ou industriels, mais aussi aux étudiants des facultés, des écoles et des instituts de chimie.

G. E.

Théorie et Technique de la radiocristallographie, par A. Guinier; 1 volume, xviii-736 pages 16 × 25, avec 350 figures; relié 9 500 francs; 2e édition, Paris, Dunod, 1956.

Ce livre devait primitivement être une seconde édition de la *Radiocristallographie* qui, parue en 1945, était épuisée depuis longtemps. En fait, comme le précise l'auteur, les modifications et additions sont si nombreuses que l'ouvrage est en grande partie nouveau, ce qui justifie le titre différent qu'il lui a donné. Le plan général a été conservé. Laissant de côté la détermination des structures cristallines, qui constitue un champ d'investigation réservé à des spécialistes, l'auteur a eu en vue les besoins des autres utilisateurs des rayons X dans les laboratoires, non seulement de cristallographie, mais de physique des solides, de chimie, de métallographie, où l'on travaille sur des cristaux dont la structure est connue ou délibérément laissée indéterminée, les problèmes qui se posent étant, par exemple, l'identification des phases, l'analyse quantitative d'un solide, le mode de cristallisation, les imperfections de structure.

Les changements profonds existant entre la première et la seconde version tiennent aux progrès considérables survenus dans les techniques des rayons X depuis quinze ans, le plus important étant l'introduction du compteur Geiger-Muller dans la pratique de la radiocristallographie, et aux progrès non moins nets dans le domaine théorique. Mais l'auteur a eu le souci de donner aux lecteurs un ouvrage différent des autres, jugeant que le plus important n'est pas tant que chaque ouvrage soit complet, mais bien que les différents ouvrages se complètent, chaque auteur développant la partie sur laquelle il a pu acquérir une expérience directe. C'est ainsi qu'il a choisi de traiter en détail la diffraction par les cristaux imparfaits et les corps mal cristallisés; il a fait une synthèse des résultats acquis de façon sûre et illustré les théories générales par des exemples choisis parmi les plus récemment publiés.

L'auteur n'a pas cherché à garder dans le nouveau livre le niveau élémentaire du premier, n'estimant pas possible d'arriver à une interprétation utile des diagrammes sans un appareil mathématique quelquefois assez lourd, et jugeant qu'un radiocristallographe, même s'il ne fait pas de détermination de structures, doit être familiarisé avec l'usage de la transformation de Fourier. Il expose en physicien, les éléments de la théorie de Fourier dans un appendice, ainsi que la notion de produit de composition qui simplifie la théorie de la diffraction. Toutefois ces théories abstraites sont contenues dans les derniers chapitres et, dans les dix premiers, les calculs ne font que de brèves apparitions. Encore un exposé élémentaire précède-t-il en général l'exposé plus approfondi.

La première partie (chapitres i et ii) est consacrée aux propriétés générales des rayons X et aux sources de rayons X, la seconde (chapitre iii) à des éléments de cristallographie et à la théorie de la diffraction des rayons X par les cristaux. Les méthodes expérimentales sont exposées dans la troisième

partie (chapitres IV à VI) : diagrammes des poudres cristallines, les différentes techniques, interprétation des diagrammes de poudres, les diagrammes de diffraction des cristaux uniques. La quatrième partie (chapitres VII à IX) traite de l'application des méthodes radiocristallographiques : étude de la texture cristalline, applications des diagrammes de poudres, étude de la structure de la maille, ordre dans les solutions solides. La cinquième partie (chapitres X à XIV), tout spécialement développée, considère en détail l'important domaine de la diffraction des rayons X par les cristaux imparfaits et les corps amorphes : théorie de la diffraction des rayons X par un corps de structure quelconque; diffraction des rayons X par les corps amorphes, gaz, liquides, solides vitreux; diffraction par les cristaux de très petite taille; diffraction par les réseaux cristallins imparfaits; diffusion des rayons X aux très petits angles. L'ouvrage s'achève par des appendices développant l'outil mathématique et d'utiles annexes comprenant des tableaux avec les données numériques qui sont d'un usage courant en radiocristallographie. Une bibliographie détaillée est donnée chapitre par chapitre.

On voit ainsi avec quelle ampleur l'auteur a traité un sujet dont il est l'un des plus grands spécialistes. Son ouvrage, de tout premier plan, connaîtra, sans nul doute, le même succès que la première édition et sa traduction anglaise.

G. E.

Colloques nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique : **La chimie des hautes températures**, Paris, 11-12-13 mai 1954; 1 volume relié, 264 pages, 2000 francs; Service des publications du C.N.R.S., 13, quai Anatole-France, Paris, 1955.

On trouvera dans ce livre les exposés qui ont été présentés lors du Colloque de mai 1954, organisé sous les auspices de la Commission de Chimie des hautes températures du C.N.R.S., ainsi que les discussions et échanges de vues qu'ils ont provoqués. C'est là un complément très substantiel au travail d'ensemble qui avait été fait, il y a quelques années, sous la direction du Professeur LEBEAU. Cinq communications ont été consacrées aux techniques de chauffage à haute température (L. MOREAU, F. TROMBE et M. FOEX, J. PARISOT, P. GIACOMO, J. LAROCHE), cinq aux matériaux nouveaux de haute température (J. MOREAU et J. BÉNARD, S. TACVORIAN, J.P. POULIGNIER, F. TROMBREL, M. PICON et J. FLAHAUT), quatre à des études physiques à haute température (R. WALLAEYS et G. CHAUDRON, A. NICOL et Mme M. DOMINE-BERGES, R. CHALMIN, P. LE CLERC et I. PEYCHES), quatre aux électrolyses et phénomènes électrolytiques à haute température (J. ANDRIEUX, E. BONNIER, E. DARMOIS, G. PETIT), trois à la mesure des hautes températures (J. GALEY, A. MOUTET, M. MONNOT). Cette publication sera utile à tous ceux qu'intéresse ce qui est relatif à la chimie des hautes températures, aussi bien dans le domaine scientifique que celui des applications pratiques.

Les applications techniques de la logique, par M. TOUCHAIS, Ingénieur A. et M. et E.S.E.

Dunod, Éditeur, 92, rue Bonaparte, Paris (6e). xx-84 pages 16 × 25, avec 54 figures, 1956. Broché : 940 francs.

Le calcul logique a été développé par les logiciens et les mathématiciens afin de systématiser leurs recherches sur la logique des langues, les fondements de la connaissance et certains aspects de la théorie des ensembles.

Mais ce calcul a une foule d'autres applications. Il s'introduit dans l'analyse grammaticale, la syntaxe et la sémantique; dans l'énoncé de questions scientifiques, techniques ou juridiques; dans l'établissement des consignes de manœuvre de certaines machines ou des consignes d'exploitation des sous-stations et de certaines usines; dans l'étude des schémas de commutation, des combinaisons de redresseurs ou des tube électroniques, dans la théorie des serrures, des verrouillages, des enclenchements, etc...

L'auteur de cet ouvrage récemment publié chez DUNOD a voulu mettre la puissance de ce calcul au service des techniciens, et il y est arrivé par des moyens très simples, en utilisant un système de notations orginal qui rend intuitifs la plupart des résultats. Le calcul logique se réduit en effet à une algèbre spéciale qui, par certains côtés, est proche de l'algèbre des nombres.

Dans cet exposé, où les applications aux schémas électriques ont été particulièrement développées et accompagnées d'exemples pratiques destinés à donner l'usage du calcul des chaînes de contact, l'ingénieur électricien ou mécanicien des grandes administrations : P.T.T., E.D.F., S.N.C.F., et de l'industrie privée, l'ingénieur chimiste, l'ingénieur en organisation, l'urbaniste, le physicien, le cybernéticien, le mathématicien, comme le linguiste, le professeur, le philosophe, trouveront des méthodes de travail ou des moyens d'expression nouveaux.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

1956

TABLE DES AUTEURS

TABLE DES AUTEURS

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

COLLOQUE SUR LES PLASTIQUES

Paris, 25 et 26 Juillet 1957

1re Circulaire

Sous les auspices de la Division Plastiques et Hauts Polymères de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Président : Dr. R. HOUWINK (Pays-Bas)

Secrétaire: Professeur Pierre DUBOIS
292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.

SUJET. — Relations entre la physico-chimie et la normalisation des élastomères, des fibres et des plastiques d'après leur structure

INSCRIPTIONS. — A adresser très rapidement au Secrétaire, indépendamment des inscriptions au XVIe Congrès International de Chimie Pure et Appliquée.
Contribution individuelle aux frais : 2 000 F.

MÉMOIRES. — Dernier délai 1er Février 1957, en vue de l'examen par un Comité.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL
(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	*Etranger*
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
SECTION V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
SECTION VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
SECTION VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr.

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)e. C.C.P. Paris 9131-62. Tél. DAN. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur: GONDET).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement: 3 premiers numéros	1 100 fr.
numéro isolé	400 fr.

II. — OUVRAGES

BERTHELOT A.. — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle CAUCHOIS. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière.*	300 fr.

Duval. — *English for the Scientist* .... 450 fr.
Duval. — *Power is Science* (en préparation)........
Duval. — *Wer sucht, der findet* (relié).. .... 450 fr.
Duval. — *Besser spät als nie* .... 450 fr.
Fabry. — *L'Ozone Atmosphérique*. .... 1 200 fr.
M. Françon. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1 000 fr.
Freymann. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* .... 200 fr.
Grivet. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge)........ 1 800 fr.

Langevin P.. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché .... 2 000 fr.
Cartonné........ 2 400 fr.

J. Perrin. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché .... 1 500 fr.
Cartonné........ 1 800 fr.

A. Cotton. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) .... 1 400 fr.

Surugue. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge) .... 2 400 fr.
Tome II. Broché........ 1 800 fr.
Cartonné. .... 2 000 fr.
Tome III. Broché........ 2 700 fr.
Cartonné. .... 3 000 fr.
Vacher. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique*. .... 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 fr.
III. Spectres moléculaires.. .... 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire. .... 700 fr.
XV. Analyse harmonique. .... 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière .... 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium. .... 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène........ 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden .... 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques .... 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs .... 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation .... 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge). .... 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures .... 2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines .... 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid........ 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique .... 600 fr.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. Emschwiller
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le gérant : M. BLIN.